

SÉRIE A, N° 1302

N° D'ORDRE :

2171

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} M. PERNOT

Assistante à la Faculté des Sciences de Besançon

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DE L'IODURE
MERCURIQUE ET-DE L'IODURE DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 Avril 1931 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN... ..	<i>Président.</i>
A. COTTON.....	} <i>Examineurs.</i>
P. JOB.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

SÉRIE A, N° 1302

N° D'ORDRE :

2171

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} M. PERNOT

Assistante à la Faculté des Sciences de Besançon

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DE L'IODURE
MERCURIQUE ET DE L'IODURE DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Avril 1931** devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN... ..	<i>Président.</i>
A. COTTON.....	} <i>Examineurs.</i>
P. JOB.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

<i>Profess. honoraires</i> ..	{ A. JOANNIS. H. LE CHATELIER. H. LEBESGUE. A. FERNBACH.	A. LEDUC. R. DONGIER. E. HEROUARD.
-------------------------------	---	--

<i>Professeurs</i>	ÉMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure. G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale. E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral. P. JANET..... Electrotechnique générale. F. WALLERANT... Minéralogie. P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste. GABRIEL BERTRAND Chimie biologique. M ^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité. M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés) G. URBAIN..... Chimie générale. ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém. L. MARCHIS..... Aviation. JEAN PERRIN..... Chimie physique. RÉMY PERRIER.... Zoologie (Enseignement P. C. N.). H. ABRAHAM..... Physique. M. MOLLIARD..... Physiologie végétale. E. CARTAN..... Géométrie supérieure. L. LAPICQUE..... Physiologie générale. E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf. A. COTTON..... Physique générale. J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie. CHARLES FABRY... Physique. CHARLES PÉREZ... Zoologie. LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée. R. LESPIEAU..... Théories chimiques. E. RABAUD..... Biologie expérimentale. P. PORTIER..... Physiologie comparée. E. BLAISE..... Chimie organique. P.-A. DANGEARD... Botanique. PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle. P. WINTREBERT... Anatomie et histologie comparées. O. DUBOSQ..... Biologie maritime. G. JULIA..... Mathématiques générales. A. MAILHE..... Etude des combustibles. L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique. EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste. HENRI VILLAT.... Mécanique des fluides et applications. CH. JACOB..... Géologie. P. PASCAL..... Chimie minérale. LÉON BRILLOUIN.. Théories physiques. V. AUGER..... Chimie appliquée. E. ESCLANGON.... Astronomie.
--------------------------	--

E. PÉCHARD.... Chimie (Ens. P. C. N.) M. GUICHARD... Chimie minérale. A. GUILLET..... Physique. C. MAUGUIN.... Minéralogie. L. BLARINGHEM Botanique. A. MICHEL-LÉVY Pétrographie. A. DEREIMS.... Géologie. A. DENJOY..... Calcul diff. et int. H. BENARD..... Méc. expér. des fluid. E. DARMOIS.... Physique. G. BRUHAT..... Physique. H. MOUTON..... Chimie physique.	L. JOLEAUD..... Paléontologie. M. JAVILLIER... Chimie biologique. A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.). F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés). ROBERT-LÉVY... Zoologie. L. DUNOYER.... Optique appliquée. A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.). A. DEBIERNE.... Radioactivité. M. FRECHET.... Calcul des probabilités et phys. mathém. M ^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.
---	--



Secrétaire..... A. PACAUD

A Monsieur C. TOURNEUX

Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon.

Respectueux hommage.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à Monsieur le Professeur URBAIN, ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ma thèse et d'adresser mes remerciements à Monsieur le Professeur COTTON et à Monsieur le Professeur JOB qui ont bien voulu être mes examinateurs.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Besançon sous la direction de Monsieur le Professeur TOURNEUX.

Monsieur TOURNEUX a bien voulu m'accueillir dans son service, mettre à ma disposition les ressources de son laboratoire, suivre et guider mes recherches, m'aider de ses conseils éclairés. Je suis heureuse de lui apporter ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Que Monsieur le professeur CHAUDIER, doyen de la Faculté des Sciences de Besançon, veuille bien agréer l'expression de ma respectueuse gratitude pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a toujours témoigné aussi bien que pour les précieuses leçons puisées à son enseignement.

Messieurs ZORN et SECRETANT, chefs des travaux, m'ont fait, au laboratoire, un excellent accueil et m'ont donné, leurs conseils expérimentés. Je les en remercie très vivement.

Qu'il me soit permis enfin, d'exprimer le souvenir respectueux et reconnaissant que je garde à la mémoire de Monsieur le Professeur BOUTROUX qui fut mon premier maître à l'Université de Besançon.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DE L'IODURE MERCURIQUE ET DE L'IODURE DE POTASSIUM

Par Mlle M. PERNOT.

Assistante à la Faculté des Sciences de Besançon.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

On a fait de nombreux travaux sur les combinaisons de l'iodure mercurique et de l'iodure de potassium ; je résumerai brièvement les plus importants en suivant autant que possible l'ordre chronologique.

Dès 1826, Bonsdorff (1) fait observer que le « deuto-iodure mercurique quoique par lui-même insoluble dans l'eau se dissout très facilement dans les dissolutions des iodures des métaux électro-positifs et donne naissance à des combinaisons cristallisées. Ainsi l'iodhydrargyrate de potassium est un sel qui cristallise en aiguilles d'un jaune de soufre, inaltérables à l'air sec ».

L'année suivante, dans son mémoire sur les iodures doubles, Boullay (2) signale ce sel « en longs prismes jaunes assez semblables à ceux du soufre au moment de sa cristallisation ». Il indique la manière de le préparer ; il en fait l'analyse, et la composition qu'il en donne correspond sensiblement à la formule $\text{HgI}^2, \text{KI}, 3/2\text{H}^2\text{O}$. Boullay mentionne en

outre quelques propriétés de ce sel notamment sa décomposition par l'eau : une partie de l'iodure mercurique précipite et la liqueur filtrée puis évaporée abandonne une masse jaunâtre dont la composition est exprimée par la formule $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$. Enfin, ayant réussi à dissoudre dans l'eau à l'ébullition plus d'une molécule-gramme d'iodure mercurique pour une molécule-gramme d'iodure de potassium, Boullay conclut à la formation à chaud, et en solution d'une combinaison répondant sensiblement à la formule $3\text{HgI}^2, 2\text{KI}$.

La combinaison cristallisée $\text{HgI}^2, \text{KI}, 3/2\text{H}_2\text{O}$ est à nouveau mentionnée en 1828 par Berthemot (3). La même année Brandesse et Böhm (4) reprennent les expériences de Boullay et arrivent aux mêmes conclusions que lui, mais Souville (5) estime que des trois combinaisons envisagées par Boullay une seule existe : la combinaison $\text{HgI}^2, \text{KI}, 3/2\text{H}_2\text{O}$. Les conclusions de Souville sont quelques années plus tard confirmées par les travaux de Labouré (6).

En 1870, Jørgensen (7) signale le composé HgI^2, KI ; en 1887 (8), Joly remarque la grande solubilité de l'iodure mercurique dans les solutions d'iodure de potassium et la densité élevée des liqueurs ainsi obtenues. Des mesures calorimétriques sont effectuées sur les sels $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}_2\text{O}$ et HgI^2, KI par Thomsen (9) en 1875, puis par Berthelot (10) en 1883.

Dans leur mémoire sur les solutions sursaturées des sels doubles, Thomson et Bloxam (11) signalent l'existence de l'iodomercurate $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$ qui, d'après eux, précipite de ses solutions aqueuses sursaturées par addition d'un cristal d'iodure mercurique. Quelques années plus tard Clayton (12) indique la manière de préparer le sel $\text{HgI}^2, \text{KI}, 3/2\text{H}_2\text{O}$ à partir du réactif de Nessler. En 1899 et en 1900, François (13) publie une étude comparée de l'action de l'eau sur l'iodomercurate d'ammonium $\text{HgI}^2, \text{NH}_4, \text{H}_2\text{O}$, et l'iodomercurate de potassium $\text{HgI}^2, \text{KI}, 3/2\text{H}_2\text{O}$; il conclut que l'iodomercurate $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$ n'existe pas.

En 1900 paraît un important et fort intéressant travail de

Pawlow (14) : *Sur les sels doubles que forment l'iodure mercurique et l'iodure de potassium*. L'auteur prépare, étudie et analyse les deux sels doubles $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$ et $\text{HgI}^2, 2\text{KI}, 2\text{H}^2\text{O}$. Il obtient ces sels par évaporation partielle de solutions aqueuses renfermant une molécule-gramme d'iodure mercurique pour deux d'iodure de potassium : le sel $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$ cristallise le premier en aiguilles prismatiques puis en fin de cristallisation apparaît une masse jaunâtre n'ayant pas de forme cristalline définie à laquelle l'auteur attribue la formule $\text{HgI}^2, 2\text{KI}, 2\text{H}^2\text{O}$. Pawlow signale en outre que ce composé $\text{HgI}^2, 2\text{KI}, 2\text{H}^2\text{O}$ n'a pas de point de fusion déterminé.

Les travaux précédemment cités sont pour la plupart relatifs aux combinaisons cristallisées que forment l'iodure mercurique et l'iodure de potassium. Les mémoires qui vont être examinés sont presque tous relatifs aux combinaisons dissoutes.

Des mesures de solubilité dans l'eau sont faites par Abegg, Immervahr et Jander (15) en 1902 puis par Herz et Paul en 1913 (16).

En 1903, Sherril (17) applique aux solutions aqueuses d'iodomercurates alcalins, à celles d'iodomercurates de potassium en particulier, une série de méthodes physico-chimiques (mesures de forces électromotrices; déterminations cryoscopiques; expériences de partage; mesure des accroissements de solubilité) et conclut à la formation du composé $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$. Puis, interprétant les expériences de catalyse de Bredig et Walton (18), Sherril admet l'existence du sel $2\text{HgI}^2, 3\text{KI}$. Ce même sel est d'ailleurs prévu quelques années plus tard par Dawson (19) à la suite d'expériences de partage.

En 1909, Duboin (20) dans un important travail d'ensemble : *Recherches sur les iodomercurates*, étudie la liqueur de Thoulet et lui attribue la composition $\text{HgI}^2, 2\text{KI}, 5,63\text{H}^2\text{O}$.

La même année, Pascal (21) publie une étude sur les pro-

priétés magnétiques des solutions aqueuses de chloro et d'iodo-mercurates de potassium $\text{HgCl}_2, 2\text{KCl}$ et $\text{HgI}_2, 2\text{KI}$. Il conclut que, « tandis que le mercure garde à la fois ses propriétés chimiques et magnétiques dans le chloro-mercurate ou mieux dans le chlorure double de mercure et de potassium, il voit dans l'iodomercurate où il est masqué son diamagnétisme s'atténuer au point de se transformer en paramagnétisme ».

En 1914, Dunningham (22) applique au système iodure mercurique, iodure de potassium et eau la méthode des solubilités à température constante. Il détermine la composition des solides par la méthode des restes de Schreinemakers et conclut à la formation entre 18° et 30° de deux iodomercurates de potassium répondant respectivement aux formules $\text{HgI}_2, \text{KI}, \text{H}_2\text{O}$ et HgI_2, KI .

La même année, dans ses recherches sur les *Spectres d'absorption de quelques composés du mercure* Cecil Reginald Crymble (23) étudie les solutions aqueuses et alcooliques d'iodo-mercurates de potassium. L'auteur conclut à la formation du complexe HgI_2, KI dans les solutions alcooliques et ajoute que la méthode employée ne lui permet d'affirmer l'existence du complexe $\text{HgI}_2, 2\text{KI}$ ni en solution aqueuse ni en solution alcoolique.

Les combinaisons cristallisant dans les solutions autres que les solutions aqueuses font à la même époque l'objet des recherches de Marsh (24) qui signale les composés $\text{HgI}_2, \text{KI}, 4(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{O}$ et $\text{HgI}_2, \text{KI}, \text{H}_2\text{O}, 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}^3$. Enfin, Pélabon (25), étudiant l'action des solutions de potasse sur les solutions d'iodure mercurique, et P. Job (26) appliquant aux complexes du mercure les méthodes de l'analyse spectrale, concluent tous deux à l'existence du complexe $\text{HgI}_2, 2\text{KI}$ dans les solutions aqueuses.

Le tableau suivant contient les formules des combinaisons précédemment mentionnées.

TABLEAU I

Combinaisons de l'iodure mercurique et de l'iodure de potassium.

(A) <i>Combinaisons cristallisées.</i>		
HgI ² , KI	HgI ² , KI, 3/2H ² O	HgI ² , KI, H ² O
HgI ² , KI, 4(C ² H ⁵) ² O	HgI ² , KI, H ² O, 3(CH ³) ² CO ³	
HgI ² , 2KI	HgI ² , 2KI, 2H ² O	
(B) <i>Combinaisons dissoutes.</i>		
	3HgI ² , 2KI	
	HgI ² , KI	
	2HgI ² , 3KI	
	HgI ² , 2KI	

CHAPITRE II

BUT ET PLAN DU PRÉSENT TRAVAIL

Parmi les combinaisons précédemment mentionnées, certaines ont une existence douteuse et d'autres une formule mal établie.

On remarquera en particulier :

1^o Que l'existence des combinaisons cristallisées $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$ et $\text{HgI}^2, 2\text{KI}, 2\text{H}^2\text{O}$, n'est pas établie de façon satisfaisante.

2^o Que la teneur en eau du sel HgI^2, KI ($3/2$ ou $1\text{H}^2\text{O}$) n'est pas déterminée avec précision et que la question de savoir si ce sel peut cristalliser anhydre n'est pas tranchée.

Je me suis proposé dans ce travail de faire une étude méthodique du système iodure mercurique iodure de potassium et eau en recherchant par la méthode des solubilités à température constante les combinaisons susceptibles de cristalliser entre 0° et 80°

Puis j'ai étendu ces recherches aux systèmes suivants ne différant du précédent que par le solvant employé.

a) Iodure mercurique, iodure de potassium et alcool éthylique (alcool absolu et alcool à 95°) à la température de 34° .

b) Iodure mercurique, iodure de potassium et acétone dans l'intervalle de température 20° - 56° .

Enfin, j'ai mesuré les accroissements de solubilité de l'iodure mercurique dans les solutions aqueuses et acétoniques d'iodure de potassium dans le but de rechercher des indications sur les combinaisons dissoutes.

J'avais pensé en commençant ces recherches, les étendre aux combinaisons que forme l'iodure mercurique avec les

divers iodures alcalins. Les difficultés que j'ai rencontrées dans l'étude des iodomercurates de potassium m'ont fait renoncer (pour le moment du moins) à ce plan trop vaste.

L'exposition de mon travail comprendra deux parties.

I. — Recherche des combinaisons cristallisées.

II. — Recherches des combinaisons dissoutes
que forment l'iodure mercurique et l'iodure de potassium.
Le plan suivi sera le même dans les deux cas.

I. — Méthodes expérimentales : exposé de la méthode employée; description des appareils utilisés; techniques suivies.

II. — Exposé et discussion des résultats obtenus.

CHAPITRE III

RECHERCHE DES COMBINAISONS CRISTALLISÉES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

I. — Exposé des méthodes employées.

a) *Méthode des solubilités à température constante* : des poids variables d'iodure mercurique et d'iodure de potassium sont dissous dans un volume déterminé de solvant de telle façon qu'après agitation pendant un temps convenable, à température constante, la solution obtenue soit saturée par rapport à ces iodures ou par rapport aux iodures doubles qui se forment. Désignons par C^1 et par C^2 les concentrations respectives de l'iodure mercurique et de l'iodure de potassium dans les solutions saturées à la température t^0 : entre ces concentrations existe la relation $f(C^1, C^2) = 0$ ⁽¹⁾. Il en résulte que si nous opérons de manière à donner au rapport $\frac{C^1}{C^2}$ toutes les valeurs possibles, nous sommes certains d'obtenir toutes les solutions saturées réalisables à la température t^0 et de trouver toutes les espèces solides en équilibre avec ces solutions ⁽²⁾.

L'analyse des solutions saturées permet donc de tracer les courbes de solubilité à t^0 de l'iodure mercurique, de l'iodure de potassium et des iodures doubles formés dans le solvant employé. En opérant ainsi dans un certain intervalle de tem-

⁽¹⁾ D'après la règle des phases.

⁽²⁾ Les systèmes en équilibre métastable étant exceptés.

pérature, on peut tracer une série d'isothermes dont l'ensemble est représenté par la surface de solubilité $f(C^1, C^2, t) = 0$.

b) *Méthode des restes de Schreinemakers*. — La composition des solides a été déterminée par la méthode des restes ⁽¹⁾ : la composition de la solution étant définie par les concentrations des deux iodures dans le solvant et représentée sur le diagramme par un point s^1 , désignons par m^1 le point figuratif de la composition des cristaux mouillés de solution. Traçons la droite s^1m^1 ; elle passe par le point représentant la composition des cristaux. Construisons de la même manière les droites s^2, m^2 ; s^3, m^3 ... Le point de concours de ces droites représentera la composition des cristaux de même nature qui se sont formés dans les solutions s^1, s^2, s^3 .

c) *Méthode analytique*. — La méthode analytique appliquée aux solutions, aux cristaux mouillés de solution et aux sels convenablement essorés est la même. Elle repose sur la facilité avec laquelle le solvant d'abord puis l'iodure mercurique se séparent de l'iodure de potassium par volatilisation. Le solvant est éliminé; l'iodure mercurique sublimé est recueilli et il reste l'iodure de potassium. Les deux iodures sont donc dosés directement par pesée. Cette méthode a été employée par Pawlow (*loc. cit.*) pour analyser les iodomercurates de potassium et par M. Tourneux (27) pour analyser les chloromercurates alcalins.

II. — Appareils et techniques.

Ces recherches ont nécessité l'emploi d'un ensemble d'appareils comprenant :

(1) Toutes les fois qu'il m'a été possible d'isoler les sels, j'ai contrôlé par l'analyse directe les résultats obtenus par la méthode indirecte.

- 1° des éprouvettes à solubilité;
- 2° des thermostats;
- 3° des appareils pour prélever les solutions et les cristaux mouillés de solution;
- 4° un dispositif pour l'analyse.

1. — EPROUVETTES A SOLUBILITÉ

J'en ai employé de deux types différents.

A) *Éprouvettes munies de fermetures à mercure.*

Dans la plupart des cas, j'ai utilisé de gros tubes de verre de 30 à 36 mm. de diamètre et de 15 à 20 cm. de hauteur. Ces tubes sont munis de fermetures à mercure et d'agitateurs en verre que M. Tourneux a bien voulu mettre à ma disposition ⁽¹⁾. Les agitateurs sont reliés à des crochets en verre s'engageant dans l'axe creux de la poulie motrice.

Ce dispositif n'assure pas la fermeture parfaite de l'éprouvette. Il ne peut donc être utilisé quand il est nécessaire (pour atteindre l'état d'équilibre) d'éviter toute évaporation du solvant ⁽²⁾. J'ai dû, dans ce cas, opérer en tubes scellés.

B) *Tubes scellés.*

J'ai employé des tubes à essai de 22 cm. de long sur 22 mm. de diamètre; ces tubes, préalablement étranglés vers la partie supérieure pour qu'on puisse les fermer commodément au chalumeau après remplissage, sont fixés à un plateau dont le mouvement de rotation à l'intérieur d'un thermostat approprié assure l'agitation convenable des substances qu'ils contiennent.

⁽¹⁾ Ces appareils sont ceux qu'utilisait M. TOURNEUX (*loc. cit.*) dans ses recherches sur les chlorures doubles de mercure et de potassium.

⁽²⁾ Ces éprouvettes ne conviennent pas non plus pour les expériences dans l'alcool absolu ni dans l'acétone anhydre.

2. — THERMOSTATS.

J'en ai employé de modèles différents suivant les éprouvettes à solubilité et suivant la température de l'expérience.

a) Thermostats employés avec les éprouvettes A.

La température varie entre 34° et 80° : Thermostats à vapeur.

J'ai, dans cet intervalle de température, utilisé une série de thermostats à vapeur constitués de la manière suivante⁽¹⁾ : un vase de verre cylindrique à double paroi (jaquette thermostatique), est relié d'une part à un ballon contenant le liquide de chauffage⁽²⁾ et d'autre part à un réfrigérant à reflux. L'éprouvette à solubilité est placée dans ce vase. La vapeur émise par le liquide qu'on fait bouillir dans le ballon remplit l'espace annulaire et se condense dans le réfrigérant à reflux. Thermostats et réfrigérants sont montés sur un support en fer auquel est fixé le système d'agitation. Les variations de température observées dans ces thermostats sont inférieures à 0°,5 à condition de maintenir une vive ébullition du liquide dans le ballon.

La température varie de 10° à 20° : Thermostat à circulation d'eau.

J'ai employé une cuve en tôle galvanisée montée sur un support en fer auquel est fixé le système d'agitation. La paroi antérieure de cette cuve est une glace qui permet d'observer les éprouvettes maintenues dans l'eau par un support en tôle galvanisée. Le courant d'eau froide circulant dans l'appareil règle la température : on en modifie le débit soit directement par le robinet d'arrivée, soit par l'intermé-

⁽¹⁾ Thermostats utilisés par M. TOURNEUX (*loc. cit.*).

⁽²⁾ Les liquides employés sont les suivants : éther, 34° ; acétone, 56° ; benzène, 80°.

diaire d'un régulateur d'Ostwald. En agitant l'eau de la cuve de façon continue, la température s'y maintient constante à 1° près ⁽¹⁾.

La température est 0° : thermostat à glace.

Le thermostat employé à 0° est une sorte de glacière. La cuve en tôle galvanisée munie de son support à éprouvettes est placée dans une caisse en bois à double paroi ⁽²⁾ fermée par un épais couvercle et munie de montants servant de support au système d'agitation. On remplit de glace la cuve en tôle et, à condition d'en évacuer l'eau de fusion, la température s'y maintient entre 0° et 1°.

b) Thermostat employé avec les éprouvettes B.

Le thermostat employé est une cuve en tôle galvanisée reposant sur un support en fer et contenant un plateau de zinc qui porte les tubes scellés ⁽³⁾. Un cadre de fer maintenu dans la cuve par deux écrous à ailettes ⁽⁴⁾ sert de support à deux axes : l'un vertical auquel est fixée la poulie motrice, l'autre horizontal auquel est fixé le plateau de zinc. Ces deux axes sont d'ailleurs reliés par un engrenage à 45°.

Le mouvement de rotation du plateau assure l'agitation des substances contenues dans les tubes en même temps que l'agitation de l'eau de la cuve.

J'ai utilisé ce thermostat dans l'intervalle de température 20°-56°. A 20° il fonctionne comme le thermostat à circulation d'eau précédemment décrit. A 34° et à 56°, il fonctionne

⁽¹⁾ En été la température est aisément maintenue à 20° par simple circulation d'eau de la conduite. Quand la température extérieure s'abaisse, il devient nécessaire de chauffer la cuve très légèrement.

Les expériences à 10° ont été faites pendant l'hiver.

⁽²⁾ L'espace vide entre les deux parois est rempli par de la sciure de liège.

⁽³⁾ Les tubes scellés sont fixés au plateau par des anneaux de caoutchouc.

⁽⁴⁾ Ce dispositif permet de sortir aisément du thermostat le cadre et son plateau.

comme un bain d'eau chauffé à la température voulue par un simple brûleur Bunsen dans lequel le débit du gaz est réglé par un régulateur à mercure ⁽¹⁾.

La température est constante à 1° près.

3. — APPAREILS POUR PRÉLEVER LES SOLUTIONS ET LES CRISTAUX MOUILLÉS DE SOLUTION ; TECHNIQUES ⁽²⁾.

A) *Prélèvement des solutions.*

Il s'agissait tant pour la précision des mesures que pour la rapidité et la simplicité des manipulations de faire passer la solution à analyser de l'éprouvette à solubilité directement dans le tube à analyse. J'ai employé à cet effet une sorte de petite pipette en verre *t* (fig. 1) raccordée par un joint de caoutchouc au tube à boule B servant pour l'analyse. La pointe *p* de la pipette pénètre dans la boule tandis que l'autre extrémité est munie d'un tampon d'ouate destiné à filtrer la solution s'il y a lieu et à en empêcher l'écoulement rapide. L'appareil (tube à analyse muni de la pipette) est placé pendant une heure au moins soit dans une étuve dont la température est d'une dizaine de degrés supérieure à celle de la solution à préle-

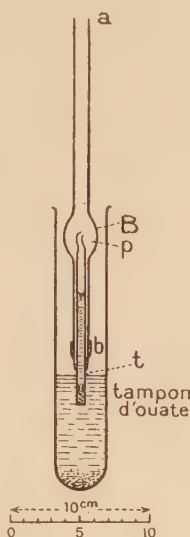


Fig. 1.

(1) A 56° il est nécessaire pour éviter une trop grande évaporation de l'eau du thermostat, de verser à la surface une couche d'huile de vaseline et pour éviter le refroidissement par l'extérieur d'entourer la cuve d'une feuille de carton d'amiante.

(2) Ces techniques et ces appareils ont été décrits en partie par Tourneux et Mlle Pernot (28).

ver (expériences à 80°, 56°, 34°), soit dans un récipient refroidi par un mélange glace et sel (expériences à 0°).

Le prélèvement de la solution s'opère de la manière suivante : l'appareil rapidement sorti de l'étuve ou du refroidisseur est introduit dans l'éprouvette à solubilité de façon que l'extrémité de la pipette plonge dans la solution qu'on a cessé d'agiter assez longtemps avant le prélèvement afin que les cristaux se déposent au fond de l'éprouvette (1). Une aspiration faite avec une poire en caoutchouc par l'extrémité *a* du tube à analyse introduit dans la pipette une quantité convenable de solution. L'appareil est alors sorti de l'éprouvette et tenu horizontalement, la pointe *p* tournée vers le bas. Une nouvelle aspiration par l'extrémité *a* fait écouler la solution dans la boule. La pipette est ensuite retirée avec précaution du tube à analyse afin de ne pas en souiller les parois. Les extrémités de ce tube sont alors immédiatement fermées avec des bouchons en liège pour éviter l'évaporation avant la pesée. Si l'on opère rapidement, la pipette protégée par le tube à analyse ne se refroidit pas sensiblement et la solution n'y cristallise pas, même s'il s'agit d'expériences à 80°.

B) Prélèvement des cristaux mouillés de solution.

Ce prélèvement s'effectue différemment selon la température.

a) La température est inférieure à 60°.

Le dispositif suivant permet de prélever facilement un mélange de solution et de cristaux si l'on a soin d'effectuer ce prélèvement dès qu'on a cessé l'agitation afin que les cristaux soient en suspension dans le liquide et non pas tassés au fond de l'éprouvette à solubilité.

(1) Le temps nécessaire au dépôt des cristaux varie de quelques minutes à une heure selon les cristaux.

Un tube de verre S (figure 2) deux fois recourbé sert de siphon. Il peut s'adapter par un bouchon B à un autre tube T fermé à la partie inférieure par un bouchon *b* et placé dans le tube en laiton d'une centrifugeuse de Gerber. Le bouchon B laisse passage à un tube d'aspiration *a*. Un sac de toile bourré de feutre isole thermiquement le tube de laiton.

Ces appareils sont chauffés ou refroidis comme pour le prélèvement des solutions. On fait plonger la grande branche du tube S presque jusqu'au fond de l'éprouvette à solubilité puis on aspire par le tube *a* une quantité convenable du mélange solution et cristaux. On retire le tube S de l'éprouvette à solubilité et on le sépare du tube T. On ferme

ce tube T par un bouchon plein puis on le porte, muni de ses enveloppes, sur une balance de Roberval pour l'équilibrer avec un tube T' équipé comme le tube T. Quand les tubes sont équilibrés, on les attache à l'axe de la centrifugeuse. On centrifuge pendant une ou deux minutes à raison de 600 tours-minute environ puis on retire le tube T de ses enveloppes. Les cristaux sont généralement assez tassés au fond du tube. La solution est décantée, le bouchon *b* enlevé et la partie étroite du tube T introduite dans le tube

à analyse de façon que l'extrémité arrive dans la boule. A l'aide d'une baguette de verre, on fait passer dans la boule une quantité convenable de cristaux humides. On retire le tube T en ayant soin de ne pas souiller les parois du tube à analyse; on ferme ensuite ce tube à analyse avec deux bouchons de liège en attendant qu'on le pèse.

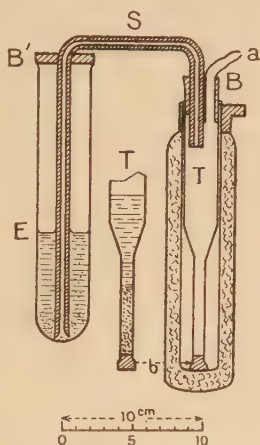


Fig. 2.

b) *La température est supérieure à 60°.*

La centrifugation est impossible pour les expériences à 80° : le refroidissement pendant la centrifugation provoque, en effet, la cristallisation de la solution dans le tube T où le mélange solution cristaux se prend généralement en masse. La technique précédemment décrite a donc été modifiée de la façon suivante pour être applicable à 80° : le tube recourbé S, le tube de laiton et ses enveloppes sont placés pendant plus d'une heure dans une étuve chauffée vers 115°. Le tube T muni de ses deux bouchons est placé dans un moufle en verre lui-même maintenu pendant plus d'une heure dans un bain d'eau à 81°-82°. Au moment d'effectuer le prélèvement on sort rapidement le tube T du moufle; on le place dans le tube en laiton muni de ses enveloppes. On opère comme il a été dit plus haut, puis aussitôt après avoir séparé les tubes S et T, on replace le tube T dans le moufle qui plonge toujours dans le bain d'eau. On laisse les cristaux se déposer au fond du tube. Quand on juge qu'ils sont suffisamment tassés, on les introduit dans le tube à analyse. Toutes ces opérations doivent être faites très rapidement : on doit en particulier aspirer le plus vite possible le solution-cristaux de l'éprouvette à solubilité dans le tube T mélange afin qu'aucune cristallisation ne se produise dans le siphon.

Remarque. — Les prélèvements sont un peu plus difficiles à opérer dans les tubes scellés que dans les éprouvettes à fermetures mobiles et exigent une technique légèrement différente de la précédente. Le tube scellé est retiré du thermostat, essuyé avec du papier Joseph puis placé dans un moufle en carton, papier et moufle ayant été préalablement chauffés à la température convenable.

Le moufle ne recouvre pas la partie effilée du tube scellé ; on la brise et on fait le prélèvement comme à l'ordinaire.

4. — DISPOSITIF POUR L'ANALYSE

Ce dispositif est celui adopté par M. Tourneux (*loc. cit.*) pour l'analyse des chlorures doubles de mercure et de potassium.

Le tube à analyse AB (fig. 3) est un tube de verre de 24 à 25 cm. de long et de 10 à 12 mm. de diamètre sur lequel on a soufflé (aux $\frac{2}{3}$ de la longueur environ) une boule destinée à recevoir la substance à analyser. Ce tube est placé entre deux colonnes à ponce sulfurique ; l'une d'elles communique avec l'extérieur, l'autre est en relation avec un flacon à tubulure inférieure contenant de l'eau dont l'écoulement produit un courant d'air sec de A vers B. On règle la vitesse d'écoulement de l'eau de façon convenable puis on chauffe doucement la boule avec un brûleur Bunsen. Le solvant se volatilise d'abord et vient se condenser vers l'extrémité B du tube ; il est bientôt éliminé par le courant d'air.



Fig. 3.

On chauffe alors la boule un peu plus fortement : l'iodure mercurique se sublime. En chauffant à plusieurs reprises la boule et la région du tube où l'iodure mercurique se dépose, on arrive à rassembler cet iodure dans la partie CD du tube. Quand le contenu de la boule est parfaitement blanc, c'est-à-dire quand tout l'iodure mercurique a été séparé de l'iodure de potassium, on cesse de chauffer et on laisse refroidir le tube dans le courant d'air sec.

Le tube AB a été taré vide ; on le tare à nouveau après y avoir introduit la substance à analyser. La différence des

tares donne le poids P de cette substance. On tare le tube après l'analyse et la perte de poids p_s qu'il a subie représente le poids du solvant éliminé. On coupe ensuite le tube en deux parties :

A qui renferme l'iodure de potassium ;

B qui renferme l'iodure mercurique.

On fait la tare de A et celle de B. On lave ces tubes et on les tare vides. Les poids p_{KI} d'iodure de potassium et p_{HgI_2} d'iodure mercurique contenus dans le poids P de la substance analysée sont donnés respectivement par la différence des tares de A et par la différence des tares de B. La composition centésimale de la substance analysée se calcule dès lors immédiatement ⁽¹⁾.

Précision de la méthode analytique.

J'ai préparé une série de solutions et une série de mélanges d'iodures mouillés d'une petite quantité de solvant en employant des poids connus de chacune de ces substances ⁽²⁾. J'en ai fait l'analyse. Les résultats que j'ai obtenus sont consignés dans le tableau suivant (tableau II) et leur comparaison avec les résultats calculés indique que la composition centésimale trouvée est entachée d'une erreur qui reste inférieure à deux unités sur la première décimale. Il en résulte que la teneur o/o en iodure mercurique et en iodure de potassium est connue à moins de 1/100 près.

⁽¹⁾ La connaissance du poids p_s du solvant permet de contrôler l'exactitude des pesées car l'on doit avoir, aux erreurs expérimentales près :

$$p_s + p_{KI} + p_{HgI_2} = P.$$

⁽²⁾ Chaque substance est pesée à 1/5 mg près ; le poids du mélange analysé varie de 400 à 600 mg.

TABLEAU II

Composition centésimale des solutions.

		Calculée	Trouvée
1	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2\text{O} \\ \text{HgI}^2 \\ \text{KI} \end{array} \right.$	23,6 41,0 35,3	23,7 41,0 35,2
2	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2\text{O} \\ \text{HgI}^2 \\ \text{KI} \end{array} \right.$	38,2 32,4 29,3	38,3 32,3 29,3
3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^6\text{O} \\ \text{HgI}^2 \\ \text{KI} \end{array} \right.$	23,6 57,2 19,1	23,5 57,2 19,0
4	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^6\text{O} \\ \text{HgI}^2 \\ \text{KI} \end{array} \right.$	21,6 51,4 26,9	21,6 51,5 26,8
5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^6\text{O} \\ \text{HgI}^2 \\ \text{KI} \end{array} \right.$	11,3 67,9 20,7	11,4 67,8 20,8
6	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^6\text{O} \\ \text{HgI}^2 \\ \text{KI} \end{array} \right.$	18,6 65,0 16,3	18,7 64,9 16,3

*Composition centésimale
des cristaux mouillés de solvant.*

1	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2\text{O} \\ \text{HgI}^2 \\ \text{KI} \end{array} \right.$	6,4 65,2 28,4	6,4 65,1 28,5
2	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^6\text{O} \\ \text{HgI}^2 \\ \text{KI} \end{array} \right.$	4,3 65,0 30,6	4,4 65,0 30,6
3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^6\text{O} \\ \text{HgI}^2 \\ \text{KI} \end{array} \right.$	5,3 70,6 24,1	5,2 70,7 24,1

Les techniques précédemment décrites pour le prélèvement des solutions et la méthode analytique indiquée ne conviennent pas pour les solutions très diluées qui ont été traitées de façon différente (Voir les méthodes expérimentales relatives aux combinaisons dissoutes).

CHAPITRE IV

RECHERCHE DES COMBINAISONS CRISTALLISÉES EXPOSÉ ET DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau ⁽¹⁾.

J'ai étudié ce système aux températures suivantes : 80°, 56°, 34°, 20°, 10° et 0°. J'ai employé de l'iodure mercurique cristallisé et de l'iodure de potassium pur pour analyse.

Il faut remarquer que l'iodure mercurique se dissout très lentement dans les solutions aqueuses d'iodure de potassium.

Il en résulte que l'état d'équilibre n'est atteint qu'après une agitation continue de cinq ou six jours si l'on procède par saturation. Aussi, pour gagner du temps, ai-je opéré par sursaturation soit en dissolvant complètement les iodures dans un excès d'eau et en évaporant partiellement la solution à température constante, soit en chauffant la solution à une température supérieure d'une vingtaine de degrés à celle de l'expérience pour dissoudre complètement les sels, puis en l'agitant à température constante pendant 8 à 10 heures après que la sursaturation a cessé. Je me suis d'ailleurs assurée par de multiples expériences que les états d'équilibre atteints par ces divers modes opératoires sont les mêmes.

Les résultats que j'ai obtenus sont consignés dans les tableaux et les diagrammes ci-après. Les concentrations des solutions et des résidus (cristaux mouillés de solution) y sont exprimées en grammes d'iodure mercurique et d'iodure de potassium pour 100 g. de substance analysée et représentées graphiquement dans un système de coordonnées rectangu-

(1) Ces résultats ont été publiés en partie par Mlle M. Pernot (29).

lares. Les courbes de solubilité sont figurées en traits pleins et des droites tracées en traits discontinus joignent les points figuratifs de la composition des résidus aux points figuratifs de la composition des solutions-mères.

TABLEAU III (voir fig. 4 et 4').

Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau.

Température : 80°.

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
Nos	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	1,2	0,6			HgI ²
2	6,5	4,0			
3	19,1	11,3			
4	40,8	20,9			
5	54,3	24,6			
6	62,5	25,7			
7	65,0	26,2			HgI ² + HgI ² , KI, H ² O
8	63,2	27,6	66,4	26,9	HgI ² , KI, H ² O
9	62,1	28,6			
10	61,1	29,4			
11	60,5	29,9	65,2	28,4	
12	60,4	30,2			
13	58,2	33,0	63,2	30,3	
14	57,2	35,6			
15	57,1	36,0			
16	57,4	36,0	60,7	33,6	HgI ² , KI, H ² O + KI
17	57,5	36,2			
18	57,0	36,5			KI
19	56,7	36,6			
20	53,1	37,9			
21	51,6	38,5			
22	46,5	40,4			
23	28,9	48,3			
24	15,5	56,2			
25	8,0	60,8			

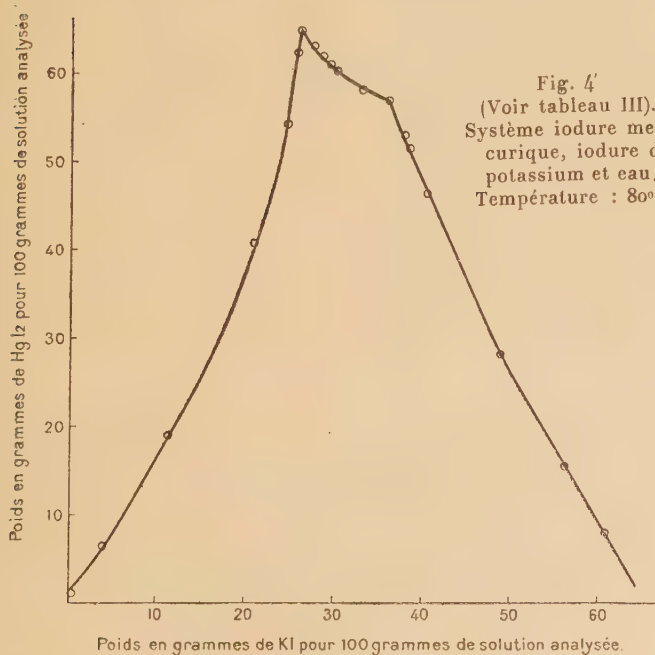


TABLEAU IV (voir fig. 5 et 5').

*Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau.**Température : 56°.*

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N°s	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	4,1	3,2			HgI ²
2	13,6	9,1			
3	27,4	16,6			
4	33,1	19,5			
5	46,1	25,0			
6	57,1	27,5			
7	57,4	28,8	59,0	31,1	HgI ² , KI, H ² O
8	56,4	30,2			
9	54,9	32,8			
10	54,1	34,7			
11	54,2	35,2			
12	54,4	37,5	62,3	30,8	HgI ² , KI, H ² O + KI
13	54,1	37,6			KI
14	53,0	37,9			
15	51,6	38,3			
16	49,4	39,0			
17	46,6	39,8			
18	44,9	40,5			
19	41,2	42,0			
20	24,7	49,4			
21	16,9	53,8			
22	12,8	56,1			
23	10,8	57,2			
24	3,9	61,4			

N.-B. Cette série de mesures effectuées à 56° n'avait pour but que de déterminer la forme de la surface de solubilité ; c'est pour cela que je me suis contentée de deux analyses de résidus à titre de contrôle.

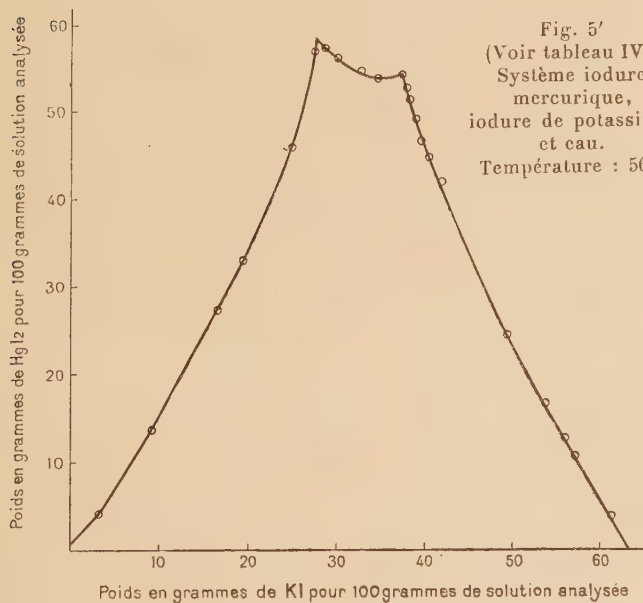
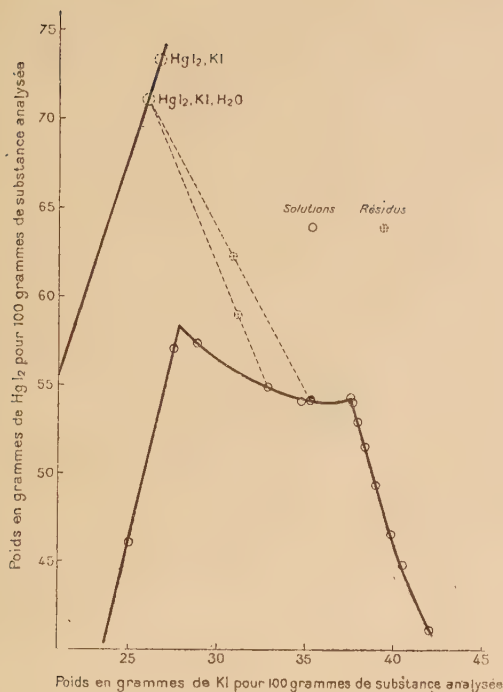


TABLEAU V (voir fig. 6 et 6').

*Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau.**Température : 34°.*

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	3,1	2,2			} HgI ²
2	7,2	4,8			
3	20,3	12,9			
4	43,4	25,1			
5	47,4	26,2			
6	52,5	27,4			
7	53,4	27,7			HgI ² + HgI ² , KI, H ² O
8	52,4	29,3	64,8	27,3	} HgI ² , KI, H ² O
9	51,9	30,4			
10	51,9	30,7	64,6	27,6	
11	51,6	34,1			
12	51,7	34,4	64,0	29,1	
13	52,2	36,6	62,6	30,8	
14	52,3	37,2			
15	52,5	37,6			HgI ² , KI, H ² O + KI
16	52,2	37,8			} KI
17	49,8	38,3			
18	46,1	39,3			
19	42,3	40,5			
20	33,7	44,2			
21	15,6	52,9			

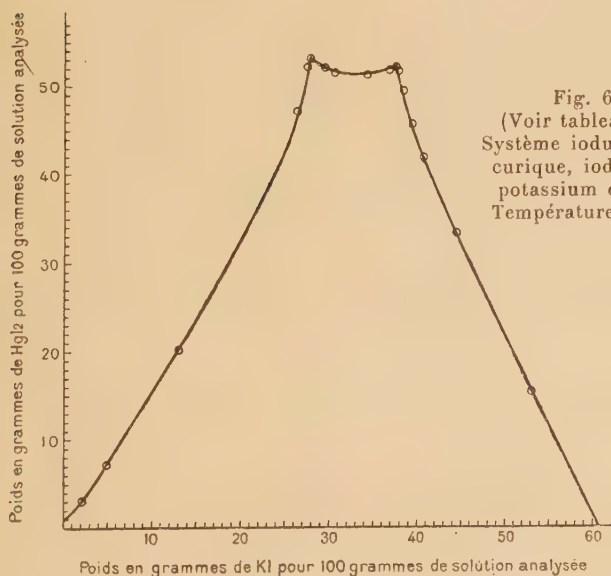
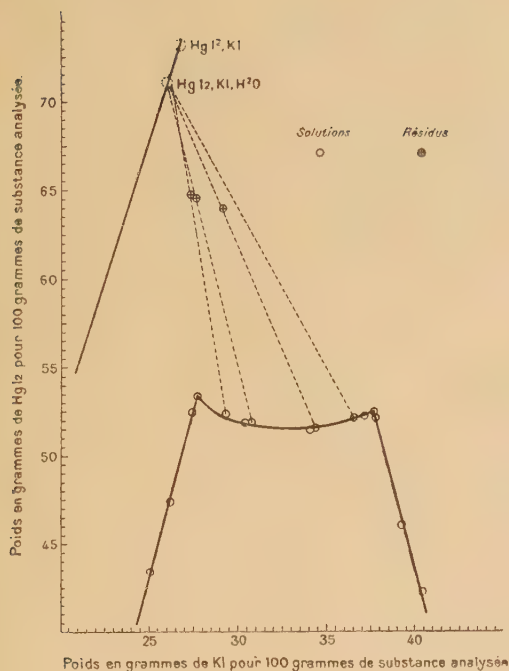


TABLEAU VI (voir fig. 7 et 7').

*Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau.**Température : 20°.*

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	10,3	7,4			} HgI ²
2	24,3	16,2			
3	34,7	21,3			
4	41,3	24,6			
5	48,2	27,3			HgI ² + HgI ² , KI, H ² O
6	48,0	29,0	61,9	27,3	} HgI ² , KI, H ² O
7	48,4	30,4	63,5	27,4	
8	48,4	30,6			
9	48,7	31,3	62,5	28,2	
10	49,1	33,0			
11	49,2	33,4	58,3	30,2	
12	49,9	34,9	64,5	28,8	
13	50,3	35,7	59,4	31,4	
14	50,9	36,8			} KI
15	50,0	37,9			
16	48,3	38,2			
17	45,3	39,1			
18	31,0	44,4			
19	16,7	50,6			
20	8,7	53,8			

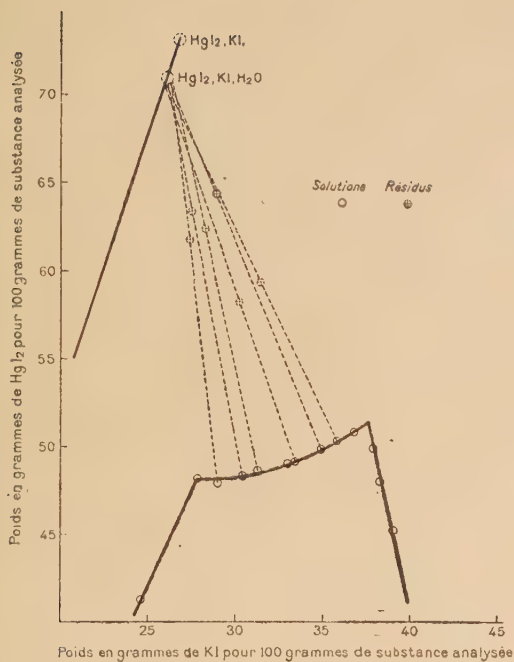


Fig. 7 (Voir tableau VI).
 Système
 iodure mercurique, iodure
 de potassium
 et eau.
 Température :
 20°.

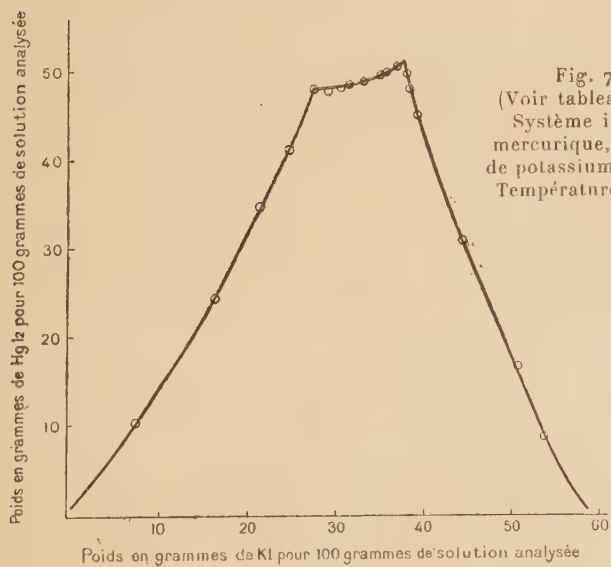


Fig. 7'
 (Voir tableau VI).
 Système iodure
 mercurique, iodure
 de potassium et eau.
 Température : 20°.

TABLEAU VII (voir fig. 8 et 8').

*Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau.**Température : 10°.*

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	19,6	12,0			HgI ²
2	34,9	22,0			
3	37,8	23,5			
4	41,7	25,5			
5	44,8	27,0	57,8	26,6	HgI ² , KI, H ² O
6	44,6	27,2			
7	46,6	30,7			
8	47,0	31,9	56,6	29,6	
9	47,2	31,9			
10	48,1	33,7			
11	48,7	34,7			
12	49,0	35,1	54,0	33,0	
13	49,3	35,7			
14	49,5	35,9			
15	50,8	37,5	54,8	35,2	HgI ² , KI, H ² O + KI
16	50,9	37,9	53,7	37,4	
17	48,1	38,3			KI
18	46,5	38,6			
19	44,7	39,0			
20	38,2	41,2			
21	35,7	42,3			

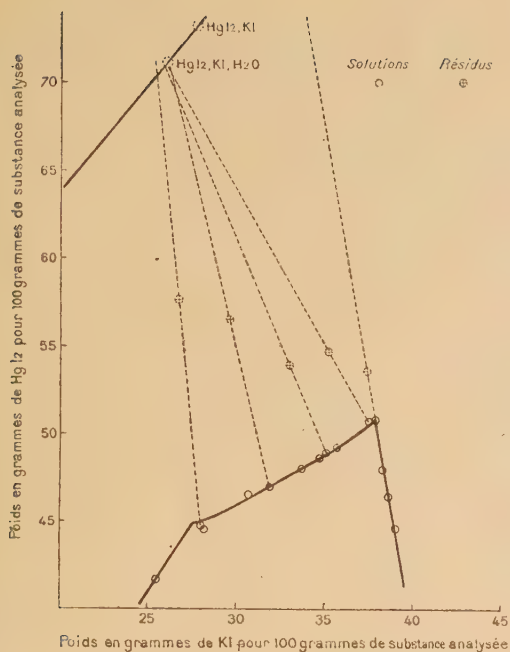


Fig. 8 (Voir tableau VII).
 Système
 iodure mercurique, iodure de potassium
 et eau.
 Température :
 10°.

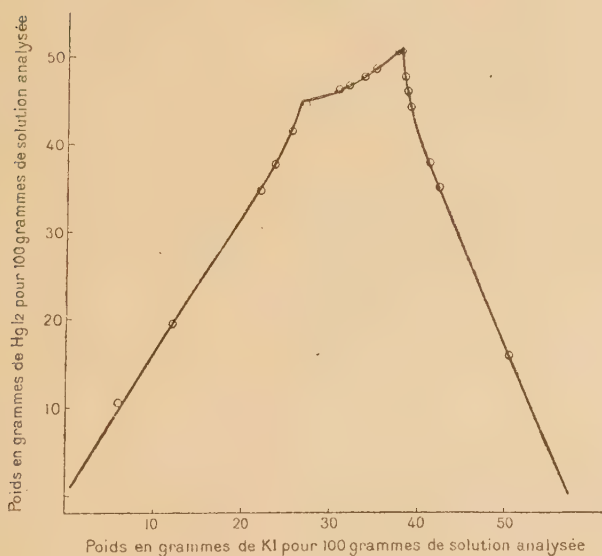
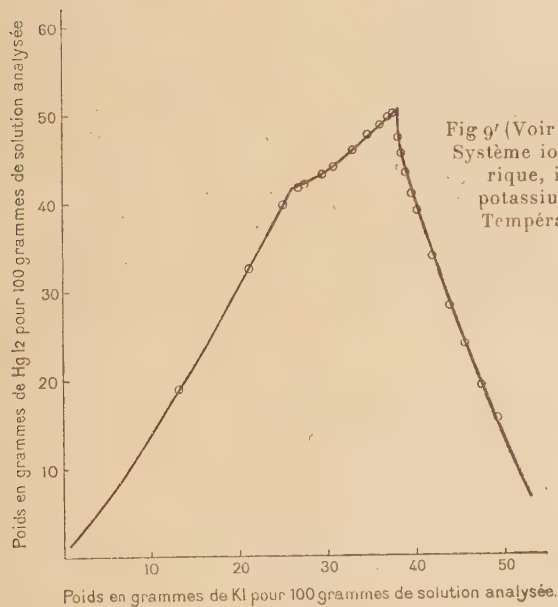
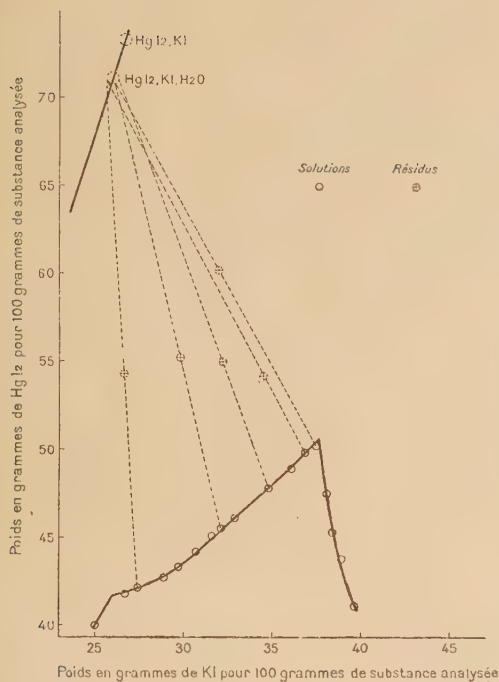


Fig. 8' (Voir tableau VII).
 Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau.
 Température : 10°.

TABLEAU VIII (voir fig. 9 et 9').

*Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau.**Température : 0°.*

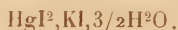
Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	Hgl ²	KI	Hgl ²	KI	
1	19,1	13,3			} Hgl ²
2	32,7	21,1			
3	39,9	25,0			
4	41,8	26,7			} Hgl ² , KI, H ² O
5	42,1	27,4	54,3	26,6	
6	42,7	28,9			
7	43,3	29,7			
8	44,2	30,7			
9	45,1	31,6			
10	45,5	32,1	55,2	29,8	
11	46,1	32,9			
12	47,6	34,6			
13	47,8	34,8	55,0	32,2	
14	48,9	36,1			} KI
15	49,8	36,9	54,2	34,5	
16	50,2	37,5	60,2	32,0	
17	47,5	38,1			
18	45,7	38,4			
19	45,3	38,6			
20	43,7	38,9			
21	41,1	39,6			
22	39,2	40,2			
23	34,0	41,9			
24	28,4	43,9			
25	24,1	45,6			
26	19,5	47,5			
27	19,3	47,4			
28	15,6	49,2			



Les tableaux et les diagrammes ci-joints indiquent nettement qu'il n'existe qu'un seul iodomercurate de potassium cristallisant dans les solutions aqueuses entre 80° et 0°. La méthode des restes permet d'ailleurs d'en fixer sans ambiguïté la composition qui est exprimée par la formule :



Ce sel est celui qu'a signalé Dunningham (*loc. cit.*) et qu'a étudié Pawlow (*loc. cit.*). Il y a d'ailleurs lieu de penser qu'il n'est pas différent de celui mentionné par Bonsdorff (*loc. cit.*), Boullay (*loc. cit.*), Clayton (*loc. cit.*) et François (*loc. cit.*), et que ces auteurs ont formulé :



Il est en effet assez difficile de séparer les cristaux d'iodomercurate de leurs eaux-mères et par suite de faire des dosages précis de l'eau dans ces sels ce qui explique facilement les différences trouvées (3/2 et 1H²O).

J'ai pu isoler le sel en question par évaporation lente des solutions-mères à la température du laboratoire : les cristaux formés dans ces conditions sont assez gros pour qu'on puisse les essorer convenablement ⁽¹⁾ sur du papier Joseph. Ils gardent après l'essorage un poids constant comme l'indique le tableau suivant (tableau IX) qui résume les pesées faites sur deux lots de cristaux placés sur la balance, immédiatement après avoir été essorés.

(¹) A condition d'essorer de petites quantités de cristaux à la fois et de répéter l'opération quatre ou cinq fois le plus rapidement possible.

TABLEAU IX

<i>I</i>	
Temps en minutes	Poids des cristaux en milligrammes
0	867,7
10	867,7
25	867,8
50	867,9
90	867,9
120	867,9
<i>II</i>	
0	519,0
15	519,0
30	519,0
45	519,1
60	519,0
90	519,2
120	519,1
300	519,2

On peut donc considérer ces cristaux comme exempts d'eaux-mères et les analyser. Les résultats de ces analyses sont indiquées dans le tableau X.

TABLEAU X

*Composition centésimale des cristaux analysés
(exprimée en grammes pour 100 gr. de cristaux).*

HgI ²	KI	H ² O
(I) 70,9	26,2	2,8
(II) 70,9	26,1	2,9

Or les compositions centésimales calculées d'après les formules $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$ et $\text{HgI}^2, \text{KI}, 3/2\text{H}^2\text{O}$ sont respectivement :

$\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$	HgI^2 : 71,1	KI : 26,0	H^2O : 2,8
$\text{HgI}^2, \text{KI}, 3/2\text{H}^2\text{O}$	HgI^2 : 70,1	KI : 25,6	H^2O : 4,1

Le sel analysé est donc bien l'hydrate à une molécule d'eau $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$.

L'analyse directe confirme les résultats obtenus par la méthode indirecte de Schreinemakers et la teneur en eau du sel est parfaitement déterminée.

Reste à savoir si ce sel cristallise anhydre. Mes conclusions sont sur ce point en désaccord avec celles de Dunningham (*loc. cit.*) ; je n'ai pas obtenu le sel HgI^2, KI dans l'intervalle de température $80^\circ - 0^\circ$ tandis que Dunningham utilisant les mêmes méthodes que moi (solubilités à température constante et méthode des restes) conclut à son existence à 30° et à 20° . Les résultats qu'a obtenus Dunningham sont consignés dans le tableau et le diagramme suivants (tableau XI, fig. 10).

De l'examen de ce tableau et de ce diagramme il ressort immédiatement que ni la précision ni le nombre des déterminations faites par l'auteur ne justifient ses conclusions. La méthode analytique qu'il emploie ⁽¹⁾ ne lui permet pas, en effet, de doser l'iodure mercurique directement d'où erreurs attribuables au dosage par différence. Par ailleurs l'auteur se contente d'un trop petit nombre de mesures (il n'en fait qu'une à 20° relative à l'hydrate $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$).

De l'étude précédente il résulte :

(1) Dunningham chasse l'eau de la substance analysée par évaporation à 100° dans un courant d'air sec, puis il dose l'iodure de potassium de la façon suivante : il met en liberté l'iode de l'iodure de potassium par addition de permanganate de potassium en présence d'acide ; il extrait cet iode par le tétrachlorure de carbone et le dose par une solution titrée de thiosulfate. L'iodure mercurique n'est pas affecté par le permanganate et se dose par différence.

TABLEAU XI

Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau.

Résultats obtenus par Dunningham.

J. Ch. S. 1914, t. 105, p. 370.

Système HgI ² , KI, H ² O à 20°.					
Composition centésimale de la solution			Composition centésimale du résidu		Phase solide
Nos	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	59,2	»	»	»	KI KI KI KI KI KI KI KI + KI, HgI ³ KI HgI ³ KI HgI ³ KI HgI ³ , H ² O KI HgI ³ H ² O + HgI ² HgI ² HgI ² HgI ²
2	50,9	19,3	86,2	5,6	
3	47,5	25,4	85,3	7,6	
4	44,4	32,5	82,4	10,2	
5	41,3	39,6	76,2	16,4	
6	39,0	48,0	82,7	13,6	
7	38,2	51,2	83,6	13,5	
8	37,4	53,6	42,6	50,9	
9	37,8	52,6	35,1	57,4	
10	35,1	52,2	32,1	60,0	
11	35,5	51,2	30,3	61,1	
12	26,7	50,3	17,6	74,3	
13	26,6	49,4	10,2	82,4	
14	23,7	40,2	»	»	
15	14,9	22,5	4,1	83,4	

Système HgI ² , KI, H ² O à 30°.					
16	60,6	»	»	»	KI
17	40,0	53,0	61,0	37,0	KI + KI HgI ³
18	39,6	52,7	35,1	60,7	KI HgI ³
19	40,0	52,2	33,6	62,1	KI HgI ³
20	40,2	51,2	35,9	59,2	KI HgI ³
21	39,3	50,3	33,5	60,4	KI HgI ³
22	33,7	49,8	29,5	62,7	KI HgI ³
23	33,0	52,0	30,3	61,0	KI HgI ³
24	31,4	51,7	29,1	60,6	KI HgI ³ , H ² O
25	29,1	52,2	25,5	67,1	KI HgI ³ , H ² O

1° Qu'un seul iodomercurate de potassium cristallise en solution aqueuse entre 80° et 0° ;

2° Que la composition de ce sel est convenablement exprimée par la formule $\text{HgI}_2, \text{KI}, \text{H}_2\text{O}$;

3° Que le sel formulé $\text{HgI}_2, \text{KI}, 3, 2\text{H}_2\text{O}$ n'est autre que le sel $\text{HgI}_2, \text{KI}, \text{H}_2\text{O}$ mal essoré.

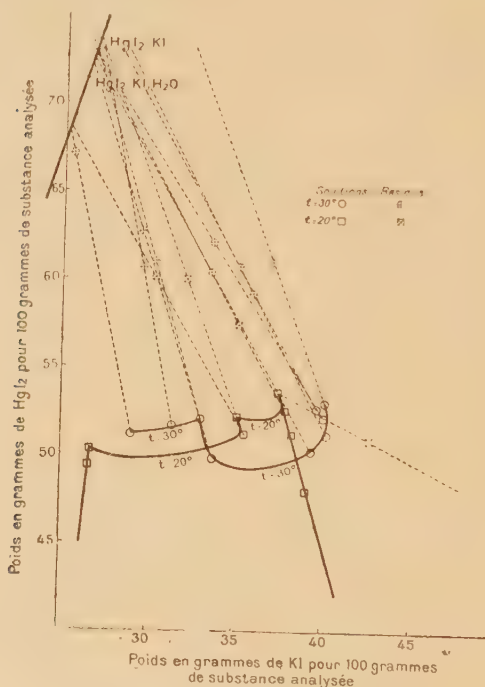


Fig. 10 (Voir tableau XI).
Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau.
Résultats obtenus par Dunningham à 30° et à 20°.

4° Que le sel anhydre HgI_2, KI ne cristallise pas entre 80° et 0°.

Le diagramme suivant (fig. 11) résume l'ensemble des résultats obtenus dans l'étude du système iodure mercurique, iodure de potassium et eau dans l'intervalle de température 80° — 0°.

On remarquera que je n'ai pas trouvé le sel $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$ signalé d'ailleurs par Boullay (*loc. cit.*), Pawlow (*loc. cit.*), et Thomson et Bloxam (*loc. cit.*). J'ai repris les expériences mentionnées par ces différents auteurs.

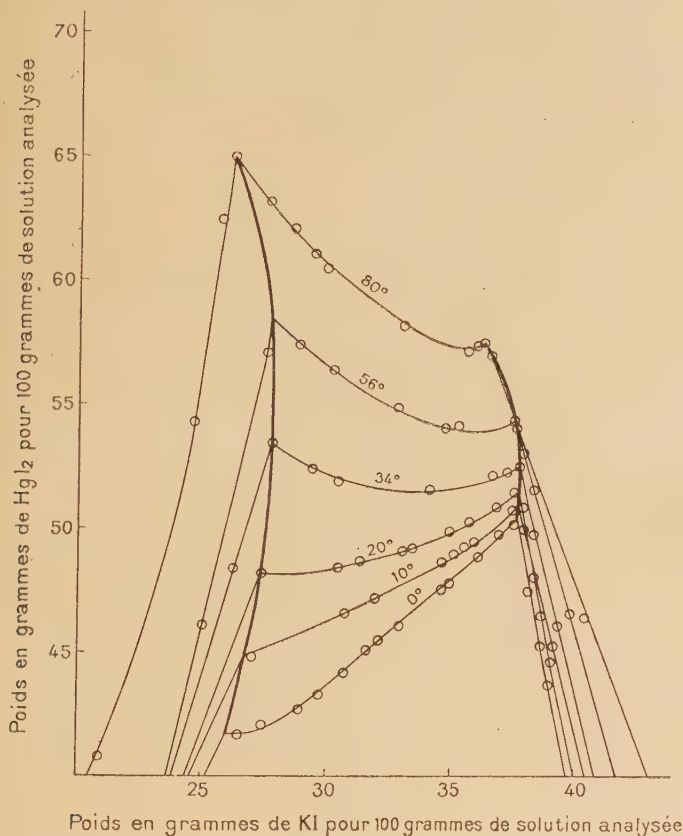


Figure 11.

Système iodure mercurique, iodure de potassium et eau.
Projection de la surface de solubilité sur le plan des concentrations.

a) *Expériences de Boullay.* — Comme l'indique Boullay, j'ai précipité partiellement l'iodure mercurique du sel $\text{HgI}_2 \cdot \text{KI} \cdot \text{H}_2\text{O}$ par addition d'eau. J'ai filtré la liqueur pour la

débarrasser de l'iodure mercurique puis je l'ai évaporée tantôt en l'abandonnant à l'air libre à la température du laboratoire, tantôt en la chauffant légèrement. Elle dépose d'abord des aiguilles du sel $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$ puis de petits cristaux ayant l'apparence des cristaux d'iodure de potassium. On obtient finalement une masse jaunâtre, hétérogène qui semble bien être comme l'indiquent Souville (*loc. cit.*) et Labouré (*loc. cit.*), un mélange du sel $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$ et d'iodure de potassium.

b) *Expériences de Pawlow.* — J'ai, suivant l'auteur, préparé des solutions aqueuses contenant une molécule-gramme d'iodure mercurique pour deux d'iodure de potassium puis je les ai abandonnées dans un dessiccateur. De longues aiguilles du sel $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$ se forment d'abord. Je les ai séparées et analysées. Les solutions qui ont abandonné ce sel laissent ensuite déposer un agrégat de cristaux jaune mat hétérogènes : enchevêtrement d'aiguilles $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$ retenant de petits cristaux d'iodure de potassium.

En répétant les expériences de Boullay et de Pawlow, je n'ai donc observé qu'une seule substance nettement cristallisée et d'apparence homogène, l'hydrate $\text{HgI}^2\text{KI}, \text{H}^2\text{O}$. Les cristaux jaune mat sont visiblement hétérogènes. Le fait qu'ils contiennent 2 mol.-g. d'iodure de potassium pour une d'iodure mercurique n'implique nullement qu'il existe un composé défini cristallisé de formule $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$; il s'agit d'un mélange d'iodure de potassium et d'iodomercurate $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$.

c) *Expériences de Thomson et Bloxam.* — Ces auteurs constatent qu'un cristal d'iodure mercurique provoque la cristallisation de solutions aqueuses sursaturées par rapport au sel $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$. Ils concluent de ce fait à la formation de la combinaison cristallisée $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$, mais ils n'analysent pas le sel obtenu pas plus qu'ils ne mentionnent quelqueune

de ses propriétés susceptibles de le caractériser. On peut donc se demander si les cristaux formés dans ces conditions ont bien la composition $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$.

J'ai repris l'expérience de Thomson et Bloxam de la façon suivante : à un mélange des deux sels dans les proportions de 2 mol.-g. d'iodure de potassium pour une d'iodure mercurique, j'ai ajouté une quantité d'eau telle que la dissolution soit incomplète à la température du laboratoire. J'ai chauffé le mélange en l'agitant jusqu'à ce que la solution soit homogène, puis je l'ai laissée refroidir à la température du laboratoire. J'avais ainsi une solution sursaturée par rapport à $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$. Un cristal d'iodure mercurique introduit dans cette solution en provoque la cristallisation : il se recouvre de houppes de fines aiguilles jaunes. Ces aiguilles sont très ténues et beaucoup plus difficiles à séparer des eaux-mères que celles obtenues par évaporation. Je les ai essorées de mon mieux à la trompe puis sur du papier Joseph. Elles ont tout à fait l'apparence des aiguilles $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$ et, comme elles, sont décomposées par l'eau qui en précipite partiellement l'iodure mercurique. J'en ai fait l'analyse et les nombres trouvés indiquent que le sel en question contient 1, 2 mol.-g. d'iodure de potassium pour 1 mol.-g. d'iodure mercurique. Si l'on tient compte du mauvais essorage des cristaux et de la composition des eaux-mères on peut conclure que le sel cristallisant dans les conditions indiquées par Thomson et Bloxam est encore le sel $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$.

CHAPITRE V

RECHERCHE DES COMBINAISONS CRISTALLISÉES EXPOSÉ ET DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

Système iodure mercurique, iodure de potassium et alcool éthylique.

J'ai étudié ce système à 34° en utilisant successivement l'alcool à 95° et l'alcool absolu ⁽¹⁾. Les expériences dans l'alcool absolu nécessitant l'emploi de tubes scellés ont été effectuées les dernières; il était commode, en effet, pour préparer les solutions saturées d'utiliser les résultats acquis au cours des expériences dans l'alcool à 95° (expériences faites dans les éprouvettes à fermetures mobiles). Mais l'interprétation des résultats obtenus dans l'alcool absolu étant plus simple que celle des résultats obtenus dans l'alcool à 95° et facilitant d'ailleurs la discussion de ces derniers, je les exposerai en premier lieu.

Les tableaux et les diagrammes ci-joints résument ces divers résultats ⁽²⁾.

⁽¹⁾ L'alcool absolu a été préparé de la manière suivante : déshydratation de l'alcool à 95° par le carbure de calcium et distillation.

⁽²⁾ La dissolution de l'iodure de potassium dans les solutions alcooliques d'iodure mercurique est très lente si bien que l'état d'équilibre n'est atteint qu'après une agitation prolongée. Aussi pour avoir des cristaux homogènes le plus rapidement possible, ai-je procédé par refroidissement de solutions homogènes préalablement chauffées vers 60° pour obtenir la dissolution complète des iodures.

TABLEAU XII (voir fig. 12).

*Système iodure mercurique, iodure de potassium
et alcool absolu.*

Température : 34°.

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N°s	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	49,7	14,6			} HgI ²
2	58,6	18,5			
3	58,8	18,7			
4	57,0	19,5	62,5	22,2	HgI ² + HgI ² , KI, C ² H ⁶ O
5	57,1	19,5			
6	54,8	20,9	63,4	23,6	
7	52,7	23,2	61,6	24,2	} HgI ² , KI, C ² H ⁶ O
8	51,7	24,8	58,6	24,9	
9	51,1	25,7	60,8	25,3	
10	50,1	26,3			} KI
11	47,7	25,7			

a) *Résultats obtenus dans l'alcool absolu.*

Le diagramme suivant (fig. 12) indique nettement qu'il n'existe qu'un seul iodomercurate de potassium cristallisant dans l'alcool absolu à 34°. Sa composition est d'ailleurs déterminée sans aucune ambiguïté par la méthode des restes. Elle est exprimée par la formule HgI², KI, C²H⁶O.

Ce sel n'a pas encore été signalé, du moins à ma connaissance. Foote et Lévy (30) ont étudié les chlorures doubles de potassium et de mercure cristallisant dans l'alcool absolu et dans l'acétone, mais n'ont pas étendu leurs recherches aux iodures.

J'ai essayé d'isoler le sel HgI², KI, C²H⁶O en évaporant dans un dessiccateur une solution alcoolique préalablement

préparée en tube scellé. Les cristaux ainsi obtenus sont en aiguilles jaunes ayant le même aspect que l'hydrate $\text{HgI}_2, \text{KI}, \text{H}_2\text{O}$ et assez grosses pour être essorées convenablement. Abandonnés à l'air, ces cristaux subissent une perte de poids, puis atteignent un poids constant comme

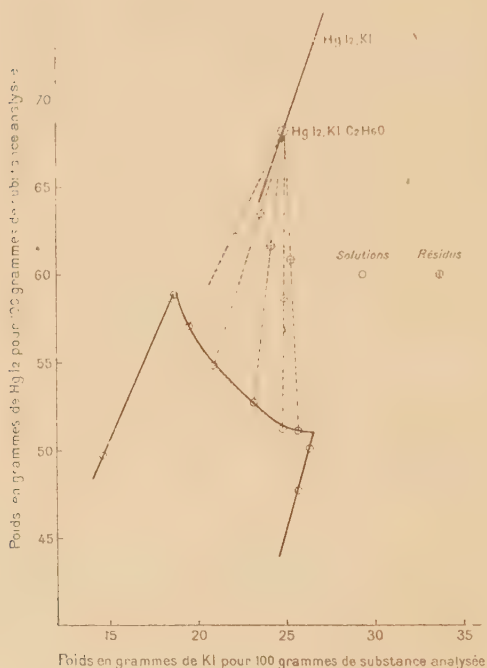


Fig. 12 (Voir tableau XII).
Système iodure mercurique, iodure de potassium et alcool absolu.
Température : 34°.

l'indique le tableau XIII qui résume les pesées faites sur un lot de cristaux placés sur la balance sitôt après l'essorage.

Il est vraisemblable que le sel placé dans l'air y perd de l'alcool qui est peu à peu remplacé par l'eau de l'atmosphère ; le sel s'altère en effet dans l'air et rougit au bout de

quelque temps. Si on l'analyse sitôt après l'essorage, on trouve que la formule à lui attribuer est : $\text{HgI}_2, \text{KI}, 3/4\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$.

TABLEAU XIII

Temps en minutes	Poids des cristaux en milligrammes
0	475,0
10	473,9
35	472,8
60	472,4
90	471,7
120	471,4
150	471,4
180	471,4

Il semble bien que la différence entre la teneur en alcool ainsi trouvée et celle déterminée par la méthode des restes ($3/4$ au lieu de 1) corresponde à la perte d'alcool subie par le sel pendant l'essorage.

L'analyse directe ne permet donc pas de fixer avec précision la teneur en alcool du sel en question; cette teneur a d'ailleurs été parfaitement déterminée par la méthode de Schreinemakers.

b) *Résultats obtenus avec l'alcool à 95°.*

On remarquera tout d'abord (fig. 13) que les portions de courbe AB et CD relatives aux phases solides iodure mercurique et iodure de potassium affectent des dispositions très différentes selon que le solvant employé est de l'alcool ou de l'eau.

La portion de courbe BC relative aux sels doubles ne présente comme précédemment qu'une seule branche : il ne se forme donc qu'une seule combinaison cristallisée.

La méthode des restes indique qu'il s'agit encore d'un sel renfermant l'iodure mercurique et l'iodure de potassium en

proportions équimoléculaires mais il y a lieu de rechercher si le sel renferme de l'eau ou de l'alcool.

Si le sel contient de l'alcool, il faut, d'après le diagramme (fig. 13' coordonnées du point A) lui attribuer la formule

TABLEAU XIV (voir fig. 13 et 13').

*Système iodure mercurique, iodure de potassium
et alcool à 95°.*

Température : 34°.

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	16,9	4,3			} HgI ²
2	41,4	11,6			
3	54,2	16,7			
4	58,2	18,3			} HgI ² + HgI ² , KI, H ² O
5	57,0	19,0			
6	57,2	19,0	66,1	23,5	} HgI ² , KI, H ² O
7	55,5	20,1	64,4	23,5	
8	55,6	20,3			
9	53,9	21,9			
10	53,7	22,3	65,0	24,7	
11	53,0	23,3	62,3	24,6	
12	52,2	24,4	62,8	25,2	
13	51,4	26,5			
14	51,5	26,8			
15	51,3	26,9	63,7	26,3	
16	51,6	27,3	60,9	26,7	} KI
17	51,4	27,4			
18	50,2	27,0			
19	35,8	23,0			
20	20,6	15,3			
21	3,8	6,7			

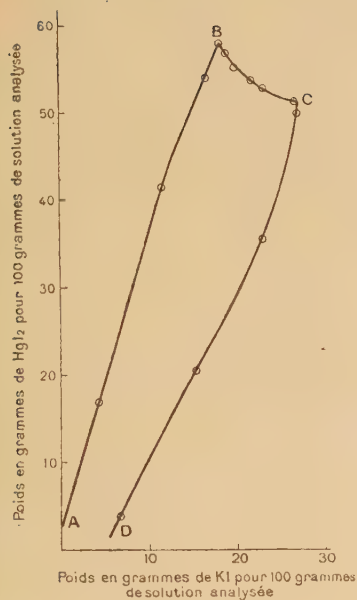


Fig. 13 (Voir tableau XIV).
Système iodure mercurique,
iodure de potassium et alcool
à 95° .
Température : 34° .

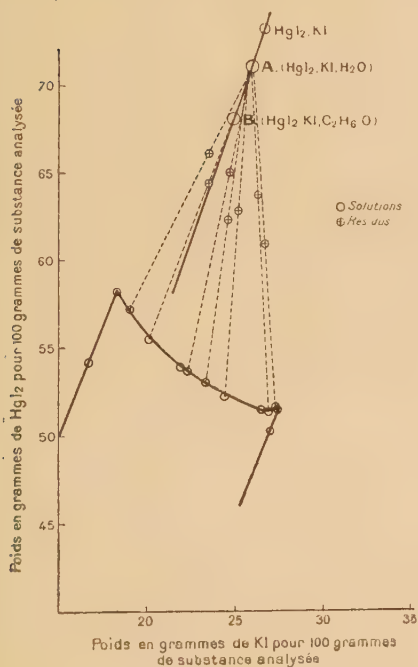


Fig. 13'
(Voir tableau XIV).
Système iodure mercurique,
iodure de potassium et
alcool à 95° .
Température : 34° .

$\text{HgI}^2, \text{KI}, 1/3 \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$. Or, il résulte de l'étude précédente que le sel cristallisant dans l'alcool absolu renferme une molécule-gramme d'alcool. L'hypothèse de la formation d'un autre sel cristallisant avec $1/3$ mol.-g. d'alcool est assez peu vraisemblable.

Si le sel contient de l'eau, il faut lui attribuer la formule $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$. C'est précisément la composition trouvée précédemment dans l'étude du système $\text{HgI}^2 - \text{KI} - \text{H}^2\text{O}$.

Il y a donc de fortes raisons de penser que le sel cristallisant dans l'alcool à 95° contient de l'eau ⁽¹⁾ et n'est autre que l'hydrate $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁾.

J'ai d'ailleurs réussi à isoler ce sel et à étudier sa composition de la façon suivante : les cristaux obtenus par évaporation partielle, à la température du laboratoire, de solutions alcooliques abandonnées à l'air libre ou placées dans



Figure 14.

un dessiccateur sont essorés convenablement sur du papier Joseph ⁽³⁾. Ils sont, aussitôt après l'essorage, placés dans la boule B du tube à analyse représenté par la figure 14. Ce tube est placé entre deux colonnes à ponce sulfurique et parcouru par un lent courant d'air sec. On chauffe la boule B contenant les cristaux tandis qu'on refroidit la boule b. En opérant lentement et avec précaution on arrive ainsi à condenser en b quelques gouttes de liquide qu'on prélève avec un tube effilé légèrement recourbé et qu'on intro-

⁽¹⁾ Le sel pourrait renfermer un mélange d'alcool et d'eau, mais les expériences suivantes faites directement sur le sel en question, montrent que cette hypothèse est à rejeter.

⁽²⁾ MARSH (*loc. cit.*) signale d'ailleurs ce fait.

⁽³⁾ J'ai constaté que ces cristaux placés dans l'air conservaient un poids constant et ne s'altéraient pas.

duit dans un petit tube en verre mince *a*. On constate que le liquide se congèle dans le mélange glace + sel et qu'il est sans action sur le mélange chromique. Ce n'est donc pas de l'alcool absolu ⁽⁴⁾. Ce ne peut être que de l'alcool très dilué ou de l'eau. La réaction du mélange chromique est, en effet, assez sensible pour déceler très nettement jusqu'à 5 o/o d'alcool dans les conditions où j'opère ⁽⁵⁾. Enfin, l'expérience

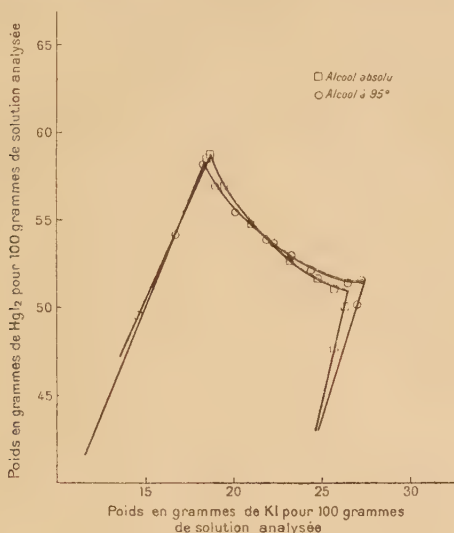


Fig. 15 (Voir tableaux XII et XIV).

Courbes de solubilité dans l'alcool absolu et dans l'alcool à 95°.
 Température : 34°.

suivante, sur le point de fusion du liquide recueilli dans la boule *b* indique bien que ce liquide est de l'eau : dans un tube *a'* identique au tube *a* j'ai introduit un volume d'eau distillée égal au volume du liquide extrait des cris-

⁽⁴⁾ On pourrait objecter que l'eau de l'atmosphère s'est substituée à l'alcool de cristallisation pendant l'essorage. Mais une expérience faite comparativement avec le sel formé dans l'alcool absolu m'a montré que le liquide recueilli dans ces conditions, était oxydé par le mélange chromique et ne se congelait pas dans le mélange glace + sel.

⁽⁵⁾ Je l'ai vérifié.

taux. Les deux tubes *a* et *a'* fermés par des bouchons de liège ont été fixés par un bracclet de caoutchouc au réservoir d'un thermomètre, puis introduits dans le mélange glace + sel. Deux petits glaçons se sont formés. J'ai transporté le thermomètre muni de ses tubes dans la glace fondante : ni l'un ni l'autre des glaçons ne fond. En agitant le bain refroidisseur et en attendant assez longtemps pour que toute la glace du bain ait disparu j'ai constaté que la température de fusion des deux glaçons était la même. Le liquide du tube *a* est donc bien de l'eau.

De ces expériences directes et des résultats obtenus par la méthode des restes, on peut conclure que le sel cristallisant dans l'alcool à 95° n'est autre que l'hydrate $\text{HgI}_2 \cdot \text{KI} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Remarque. — Le diagramme ci-dessus (fig. 15) indique les différences observées entre les solubilités des iodures dans l'alcool absolu et dans l'alcool à 95°.

CHAPITRE VI

RECHERCHE DES COMBINAISONS CRISTALLISÉES EXPOSÉ ET DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

Système iodure mercurique, iodure de potassium et acétone ⁽¹⁾.

J'ai employé de l'iodure mercurique pur cristallisé et de l'iodure de potassium pur pour analyse.

J'avais, par raison d'économie, commencé ces expériences avec de l'acétone purifiée Poulenc. J'ai constaté à la suite de difficultés survenues lors d'un changement de fourniture que cette acétone renfermait un peu d'eau. J'ai donc continué les expériences avec de l'acétone pure du bisulfite, ajustée, par addition d'eau à la même densité que la précédente ⁽²⁾.

J'ai dosé l'eau de l'acétone employée en comparant sa densité à celle de mélanges préparés synthétiquement avec de l'acétone anhydre et de l'eau. L'acétone anhydre a été préparée de la manière suivante : déshydratation par contact prolongé (8 jours) avec du sulfate de cuivre anhydre et distillation. L'acétone ainsi déshydratée a pour densité $D_{20}^{20} = 0,7908$ et j'ai constaté, après un second traitement au sulfate de cuivre (pendant 5 jours) suivi d'une seconde distillation, que cette densité restait constante.

Le tableau suivant résume les mesures de densité faites sur l'acétone anhydre et sur différents mélanges acétone et

(1) Ces résultats ont été publiés en partie par Mlle Pernot (31).

(2) J'ai d'ailleurs vérifié par de multiples expériences que les résultats obtenus avec ces deux espèces d'acétone étaient identiques.

eau. Ces mesures permettent de conclure que l'acétone employée de densité $D_{20}^{20} = 0.7978$ renferme très sensiblement 2 volumes d'eau pour 100 volumes d'acétone.

TABLEAU XV

Volume d'eau	Volume d'acétone	Densité $\frac{20^{\circ}}{20^{\circ}}$
0	100	0,7908
1	100	0,7950
2	100	0,7978
3	100	0,8013

Le système iodure mercurique, iodure de potassium et acétone à 2 o/o d'eau a été étudié aux températures 20°, 34°, 56°. Les résultats fournis par ces trois séries d'expériences sont beaucoup plus complexes que ceux obtenus d'ailleurs ultérieurement avec l'acétone anhydre. J'exposerai donc ceux-ci en premier lieu.

1° *Système iodure mercurique, iodure de potassium et acétone anhydre.*

J'ai opéré en tubes scellés et à la température de 20°. J'ai vérifié qu'avec l'acétone anhydre comme avec l'acétone à 2 o/o d'eau les états d'équilibre atteints par saturation et par refroidissement de solutions homogènes sont les mêmes ⁽¹⁾. J'ai donc usé du second mode opératoire pour éviter l'agitation prolongée (12 à 15 jours) nécessaire à l'établissement de l'équilibre par saturation.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau et le diagramme suivants.

(1) Voir p. 56.

TABLEAU XVI (voir fig. 16).

*Système iodure mercurique, iodure de potassium
et acétone anhydre.*

Température : 20°.

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	37,1	8,4			} HgI ²
2	60,5	13,6			
3	65,8	18,1			
4	66,3	19,6			
5	66,4	20,4			} HgI ² , KI 1/3 à 1/4 C ³ H ⁶ O
6	66,3	20,2	66,9	21,0	
7	65,9	20,5	66,5	21,2	
8	65,8	20,6			
9	65,5	20,7			
10	65,0	21,0	66,0	21,8	
11	64,6	21,3			
12	64,3	21,4	65,2	22,0	
13	64,2	21,6	64,2	29,5	} HgI ² , KI, 1/3 à 1/4 C ³ H ⁶ O + KI
14	63,7	21,7			} KI
15	62,9	22,0			
16	53,7	22,6			
17	34,4	20,9			

Ce diagramme indique nettement qu'un seul iodomercurate cristallise dans l'acétone anhydre.

Quoique les points figuratifs de la composition des résidus soient très rapprochés de ceux représentant la composition des solutions-mères ⁽¹⁾ et que la détermination de la composition de la phase solide présente de ce fait quelque ambigüité, il semble bien que la composition de cette phase solide

(¹) Les cristaux se rassemblent mal par centrifugation.

soit convenablement exprimée par la formule HgI_2, KI , $1/3$ à $1/4 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

J'ai d'ailleurs préparé ce sel en évaporant dans un dessiccateur, à la température du laboratoire, une solution préparée en tube scellé. J'ai essoré les cristaux aussi convenable-

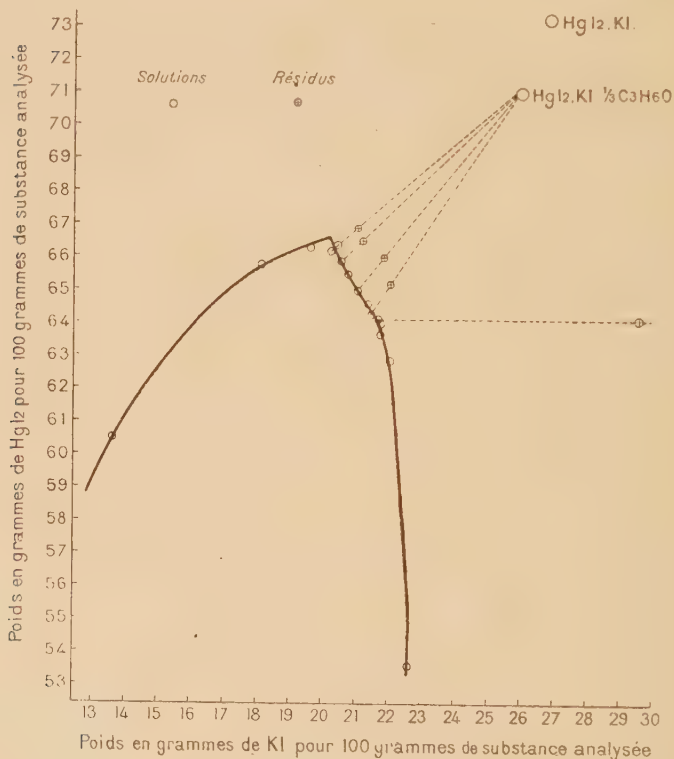


Fig. 16 (Voir tableau XVI).
Système iodure mercurique, iodure de potassium et acétone anhydre.
Température : 20°.

ment que possible et je les ai analysés. Les résultats analytiques conduisent à leur attribuer la formule HgI_2, KI , $1/2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. L'excès d'acétone ainsi trouvé ($1/2$ au lieu de $1/3$) provient évidemment de l'essorage imparfait des cris-

taux : cet essorage doit, en effet, être très rapide, car les cristaux rougissent quand on les expose à l'air.

2° *Système iodure mercurique, iodure de potassium et acétone à 2 o/o d'eau.*

A) *La température est 20°.*

J'ai rencontré de sérieuses difficultés dans la préparation des sels doubles. J'ai cherché tout d'abord à atteindre l'équilibre par saturation en employant une quantité d'acétone insuffisante pour dissoudre complètement les iodures et en agitant le mélange pendant plusieurs jours dans les éprouvettes à fermeture à mercure. Les résultats que j'obtenais étaient satisfaisants pour les solutions mais non pour les résidus dans lesquels l'analyse révélait la présence d'iodure de potassium non transformé ⁽¹⁾.

Il est, en effet, impossible d'éviter complètement l'évaporation de l'acétone en opérant dans les éprouvettes à fermetures à mercure : l'état d'équilibre ne peut donc y être atteint par agitation prolongée.

Il s'agissait d'obtenir des cristaux homogènes pouvant être analysés utilement. J'ai employé pour cela trois procédés différents.

a) J'ai dissous les iodures dans un excès d'acétone de façon à obtenir une solution homogène. Cette solution était ensuite agitée en même temps que lentement évaporée ⁽²⁾ à température constante jusqu'à apparition de cris-

(1) Le poids de résidu analysé est de 500 mg. environ ; de très faibles quantités d'iodure de potassium non transformé entachent le résultat analytique d'une erreur relative considérable. Par contre, la composition de la solution n'est que très peu modifiée du fait que l'iodure de potassium n'est pas totalement dissous, d'où bon accord des résultats analytiques relatifs aux solutions.

(2) Les fermetures étaient légèrement soulevées au-dessus des éprouvettes à solubilité et maintenues dans cette position par de petites cales de liège introduites entre l'éprouvette et la fermeture ; l'agitation pouvait ainsi être continuée pendant l'évaporation. Cette précaution est indispensable car si l'on évapore la solution sans l'agiter, il se fait des cristallisations superficielles et les cristaux formés ne sont pas homogènes.

taux. Dès que la sursaturation avait cessé, les éprouvettes étaient fermées et l'agitation continuée pendant le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre (¹).

b) J'ai procédé par saturation en tubes scellés : l'évaporation était ainsi totalement supprimée. Me servant des résultats acquis au cours des expériences dans les éprouvettes non scellées, j'introduisais dans les tubes les quantités convenables d'iodure et d'acétone (les iodures étaient pesés à 0 mg. 5 près et l'acétone mesurée à 0 cm³ 2 près). Je scellais ensuite les tubes et je les plaçais dans le thermostat où ils étaient agités de façon continue pendant 12 ou 15 jours. L'état d'équilibre n'est en effet atteint qu'après cette agitation prolongée.

c) Pour éviter l'inconvénient de cette agitation prolongée, j'ai essayé le mode opératoire suivant : préparer les tubes comme à l'ordinaire, les chauffer vers 70° en les agitant pour dissoudre complètement les iodures. Refroidir ensuite à 20° la solution homogène obtenue et l'agiter à cette température pendant le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre (24 heures environ après que la sursaturation a cessé).

Les cristaux obtenus par l'un ou par l'autre de ces trois procédés sont homogènes comme l'indiquent les résultats parfaitement concordants des analyses des résidus. Mais j'ai constaté que si les résultats obtenus par saturation et par refroidissement des solutions homogènes sont identiques, ils diffèrent de ceux obtenus par évaporation partielle à température constante des solutions homogènes. Ces divers résultats sont résumés dans les tableaux et le diagramme ci-joints.

(¹) J'ai constaté par des prélèvements successifs qu'il fallait environ 24 heures d'agitation après cessation de l'évaporation pour que l'équilibre soit atteint.

TABLEAU XVII (voir fig. 17).

*Système iodure mercurique, iodure de potassium
et acétone à 2 o/o d'eau.*

Température : 20°.

Expériences par saturation
ou refroidissement en tubes scellés.

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
Nos	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	64,7	17,7			HgI ²
2	65,1	17,9			
3	65,2	18,0			HgI ² + HgI ² , KI. . . .
4	65,2	18,2			
5	65,1	18,3	69,0	23,3	HgI ² , KI. . . .
6	64,8	18,5	68,1	22,5	
7	65,2	18,9			HgI ² , KI. . . .
8	64,8	18,9			
9	64,5	18,9			
10	64,3	18,7			
11	64,1	18,9			
12	63,9	19,1	68,2	23,2	
13	64,4	19,6			HgI ² , KI
14	64,2	19,5			
15	63,4	19,4			
16	63,2	19,5	67,9	23,4	
17	63,5	20,1			HgI ² , KI. . . .
18	63,0	20,3			
19	62,8	20,6	67,4	23,5	
20	62,7	21,0			HgI ² , KI. . . .
21	62,2	21,1			
22	62,0	20,9			
23	61,9	20,9	66,7	23,5	
24	61,6	20,7			
25	61,5	21,0	67,7	24,1	

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
26	61,6	21,7			HgI ² , KI
27	60,7	21,8	67,5	24,6	
28	60,0	22,0	67,6	24,6	
29	59,9	22,0			
30	59,8	22,4	67,3	24,8	
31	59,6	22,2	65,9	24,2	
32	59,3	22,3			
33	59,2	22,4			
34	59,0	23,0	67,0	24,8	
35	58,7	23,5			
36	58,5	23,6			} KI
37	56,4	23,7			
38	51,6	24,0			

TABLEAU XVIII (voir fig. 17).

*Système iodure mercurique, iodure de potassium
et acétone à 2 o/o d'eau.*

Température : 20°.

*Expériences par évaporation partielle
de solutions homogènes.*

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	64,5	18,3			HgI ² , KI, H ² O
2	63,6	18,7	68,9	23,9	
3	62,2	19,5			
4	60,1	21,1	67,9	24,5	
5	59,6	21,9			
6	59,1	22,3			
7	58,5	22,9	67,8	25,1	

La courbe ne présentant qu'une seule branche est celle des solutions obtenues par évaporation des solutions homogènes.

L'autre courbe est celle des solutions préparées par saturation ou par refroidissement de solutions homogènes : elle présente six segments.

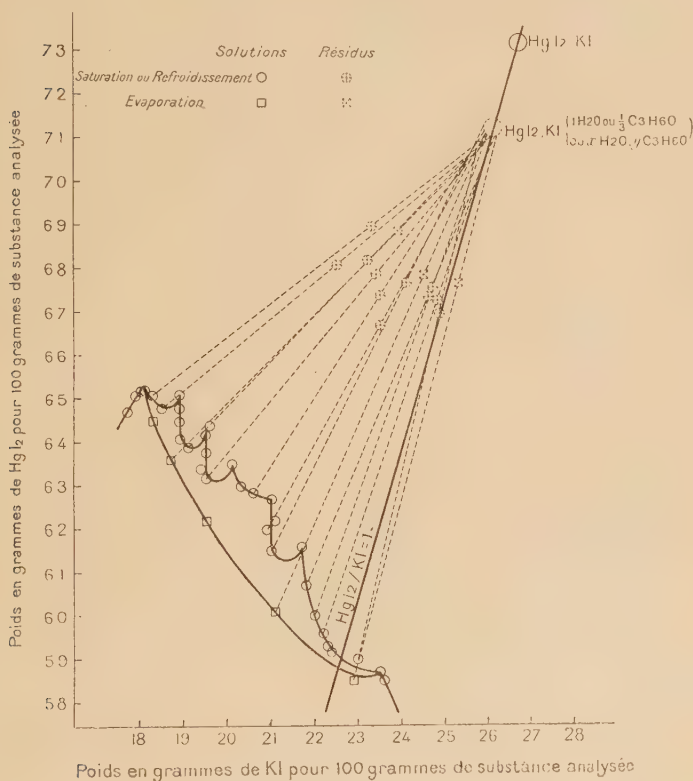


Fig. 17 (Voir tableaux XVII et XVIII).
Système iodure mercurique, iodure de potassium et acétone
à 2 o/o d'eau
Température : 20°.

J'ai cherché à m'expliquer les différences observées selon que j'opérais par évaporation d'une part, et par saturation

ou refroidissement d'autre part. J'ai pensé qu'elles pouvaient être dues à de légères variations de composition subies par l'acétone à 2 o/o d'eau pendant l'évaporation des solutions.

Pour contrôler cette hypothèse j'ai évaporé à 20° (et dans des conditions expérimentales identiques à celles que j'employais pour évaporer les solutions) de l'acétone à 2 o/o d'eau et j'ai étudié les variations de sa composition en faisant des mesures de densité après 20 heures et 40 heures. J'ai constaté que la teneur en eau de cette acétone croissait assez rapidement avec la durée de l'évaporation comme l'indique le tableau suivant :

TABLEAU XIX

Durée de l'évaporation exprimée en heures	Densité $_{20^{\circ}}$ $_{20^{\circ}}$
0	0,7978
20	0,7992
40	0,8019

Comme la durée moyenne de l'évaporation des solutions était de 24 heures environ, on peut admettre qu'au bout de ce temps la densité de l'acétone était sensiblement 0,8000, c'est-à-dire que sa teneur en eau devenait très voisine de 3 o/o ⁽¹⁾.

J'ai donc préparé synthétiquement un mélange eau et acétone de densité 0,800 et j'ai fait avec cette acétone une série d'expériences par saturation et par refroidissement. Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau et le diagramme suivants.

(1) Voir p. 52.

TABLEAU XX (voir fig. 18).

*Système iodure mercurique, iodure de potassium,
acétone à 3 o/o d'eau.*

Température : 20°.

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	64,8	18,0	65,6	20,1	HgI ² , KI, H ² O
2	64,0	18,4			
3	62,6	19,2			
4	62,4	19,1			
5	61,4	19,8	63,5	22,3	
6	60,2	20,7			
7	59,2	21,6			

La courbe obtenue ne présente qu'une seule branche et se superpose à peu près à la courbe précédemment obtenue par évaporation partielle des solutions préparées avec l'acétone à 2 o/o d'eau. Les différences observées (courbe simple et courbe segmentée) sont donc bien attribuables aux différences de teneur en eau de l'acétone employée.

En résumé la courbe de solubilité relative aux sels doubles ne présente qu'une branche dans l'acétone anhydre comme dans l'acétone à 3 o/o d'eau. Avec l'acétone à 2 o/o d'eau, la courbe de solubilité relative aux sels doubles comprend six segments.

J'ai, en outre, préparé à la température du laboratoire, le sel qui se forme par évaporation partielle de solutions préparées à partir de l'acétone à 2 o/o d'eau. Je l'ai essoré. J'ai étudié sa composition parallèlement à la composition du sel qui cristallise dans l'acétone anhydre ⁽¹⁾. Le sel qui se

(1) Ces expériences ont été faites suivant la technique employée pour les sels qui cristallisent dans l'alcool absolu et dans l'alcool à 95°.

forme par évaporation partielle des solutions à 2 o/o d'eau, c'est-à-dire dans l'acétone à 3 o/o d'eau, n'est autre que l'hydrate $\text{HgI}_2, \text{KI}, \text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾.

En résumé : a) un seul iodomercurate cristallise dans l'acétone anhydre, c'est le sel $\text{HgI}_2, \text{KI}, 1/3$ à $1/4 \text{C}^3\text{H}_6\text{O}$.

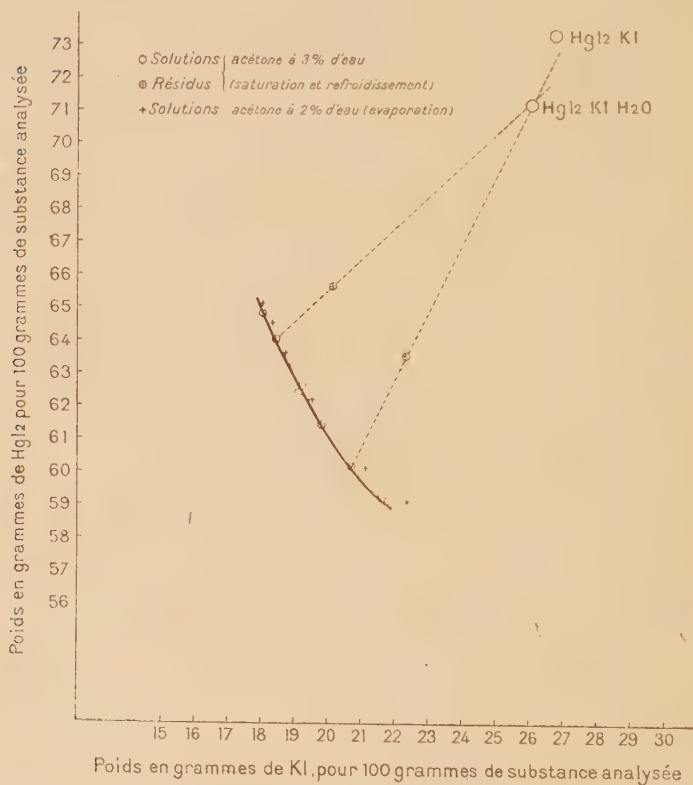


Fig. 18 (Voir tableau XX).
 Système iodure mercurique iodure de potassium et acétone
 à 3 o/o d'eau.
 Température : 20°.

(1) Ce fait est analogue à celui observé avec l'alcool à 95° dans lequel cristallise ce même hydrate $\text{HgI}_2, \text{KI}, \text{H}_2\text{O}$.

b) un seul iodomercurate cristallise dans l'acétone dont la teneur en eau est au moins égale à 3 o/o : c'est l'hydrate $\text{HgI}_2, \text{KI}, \text{H}_2\text{O}$.

Reste à expliquer la complexité de la courbe obtenue avec l'acétone à 2 o/o d'eau (1). Les résultats obtenus avec l'acétone anhydre, d'une part, et avec l'acétone à 3 o/o d'eau d'autre part suggèrent l'hypothèse suivante : les six segments de courbe correspondent à six sels différents bien que renfermant les mêmes proportions d'iodure mercurique et d'iodure de potassium (1 HgI_2 pour 1 KI , comme l'indique le diagramme); ils diffèrent par leurs teneurs relatives en eau et en acétone.

Il eût fallu pouvoir contrôler cette hypothèse par l'expérience, isoler les sels et déterminer leur teneur respective en eau et en acétone. Je n'y ai malheureusement pas réussi. Ces sels sont en effet, en cristaux si fins qu'il est impossible de les essorer efficacement. Après centrifugation, je n'ai pu recueillir qu'un mélange de solution et de cristaux; la solution cristallise par évaporation et par refroidissement; le mélange solide obtenu rougit quand on l'expose à l'air en libérant de l'iodure mercurique. Je n'ai pas réussi davantage à trouver un liquide de lavage satisfaisant : miscible aux solutions et inactif sur les cristaux (2).

b) *La température est 34°.*

Les tableaux et les diagrammes ci-joints résument les résultats obtenus à 34°.

(1) Malgré sa complexité, cette courbe représente bien des états d'équilibre. Je retrouve, en effet, les mêmes compositions, de façon constante, par deux méthodes expérimentales différentes : l'état final étant atteint, soit par concentrations croissantes (saturation), soit par concentrations décroissantes (refroidissement de solutions homogènes). D'autre part, l'allure segmentée de la courbe a été retrouvée à 34° et à 56° (Voir diagrammes suivants).

(2) J'ai fait différents essais de lavage avec les liquides suivants : tétrachlorure de carbone; benzine anhydre; alcool éthylique; éther ordinaire; alcool amylique; alcool benzylique.

TABLEAU XXI (voir fig. 19).

*Système iodure mercurique, iodure de potassium
et acétone à 2 o/o d'eau.*

Température : 34°.

Expériences par saturation en tubes non scellés (cette méthode expérimentale ne permet de déterminer que la composition des solutions).

COMPOSITION CENTÉSIMALE DES SOLUTIONS

N ^{os}	Hgl ²	KI	N ^{os} d'ordre des diverses régions
1	3,3	0	1
2	3,9	0,2	
3	5,4	0,6	
4	6,3	0,7	
5	7,7	1,0	
6	35,6	7,6	
7	56,7	12,0	
8	57,9	12,3	
9	63,1	14,5	
10	65,0	16,3	
11	66,1	17,6	
12	67,3	19,1	
13	67,6	19,5	2
14	67,4	19,6	
15	67,4	19,5	
16	67,2	19,4	
17	67,1	19,5	
18	67,0	19,5	
19	66,8	19,8	
20	66,7	20,0	
21	66,6	19,9	3
22	66,5	19,8	
23	66,2	19,8	
24	65,7	19,9	
25	65,6	19,9	
26	65,2	20,0	
27	65,1	20,3	
28	65,1	20,6	

N ^{os}	HgI ²	KI	N ^{os} d'ordre des diverses régions
29	65,5	21,0	4
30	65,1	21,0	
31	64,7	21,0	
32	64,5	21,0	
33	64,0	21,2	
34	64,3	21,5	5
35	64,1	21,5	
36	63,8	21,5	
37	63,3	21,5	
38	63,2	21,8	
39	63,5	22,3	6
40	63,0	22,3	
41	62,4	22,5	
42	61,9	22,6	
43	61,0	23,0	
44	59,8	23,4	7
45	58,0	23,6	
46	48,5	23,5	
47	43,8	23,7	
48	36,5	22,6	
49	26,3	18,2	
50	14,7	11,4	

TABLEAU XXII (voir fig. 20).

*Système iodure mercurique, iodure de potassium
et acétone à 2 o/o d'eau.*

Température : 34°.

Expériences par saturation
ou par refroidissement en tubes scellés.

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	67,6	19,6			HgI ² + HgI ² , KI. . .
2	66,8	19,4	69,2	22,9	} HgI ² , KI.
3	66,6	19,7	68,7	22,8	
4	66,6	19,9	69,1	23,6	
5	66,5	20,0	68,8	23,0	} HgI ² , KI.
6	66,1	19,9			
7	66,0	19,9			
8	65,8	19,9	67,4	21,8	
9	65,1	20,0	67,9	24,0	
10	64,5	20,9	68,7	24,3	} HgI ² , KI.
11	64,2	21,0	68,4	24,2	
12	64,0	21,0			
13	63,9	21,4	68,5	24,5	} HgI ² , KI.
14	63,7	21,4	68,4	24,5	
15	63,5	21,5	68,2	24,4	
16	63,3	21,5	68,4	25,5	} HgI ² , KI.
17	63,1	22,3	68,2	24,9	
18	63,5	22,6	61,8	29,6	HgI ² KI. . . + HgI ² , 2KI
19	63,0	22,6	60,1	32,7	} HgI ² , 2KI
20	62,7	22,6	59,5	34,5	
21	62,2	22,7	59,1	34,6	
22	62,0	22,9	59,7	31,6	
23	61,9	22,7	59,4	34,4	
24	61,0	23,0			
25	60,7	23,1			

TABLEAU XXIII (voir fig. 19 et 20).

*Système iodure mercurique, iodure de potassium
et acétone à 20/0 d'eau.*

Température : 34°.

Expériences par évaporation partielle
de solutions homogènes.

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	68,0	19,9			HgI ² + HgI ² , KI, H ² O
2	67,1	20,0			
3	66,7	20,2	69,2	23,5	
4	65,7	20,2			HgI ² , KI, H ² O
5	64,7	20,6	68,8	24,2	
6	64,5	20,3	68,6	24,0	
7	64,0	20,8			
8	62,6	21,2	67,2	23,7	
9	62,2	21,4	67,8	24,4	
10	61,2	22,0	67,3	24,3	
11	61,3	22,0			
12	60,3	22,8	67,4	24,7	

Comme à 20° les points représentant la composition des solutions préparées par évaporation partielle des solutions homogènes se placent sur une seule branche de courbe. Il est permis de conclure, par analogie avec les faits observés à 20°, que cette courbe est relative à l'hydrate HgI², KI, H²O.

Les points représentant la composition des solutions préparées par saturation ou refroidissement se répartissent sur cinq segments. L'un de ces segments est relatif au sel HgI²,

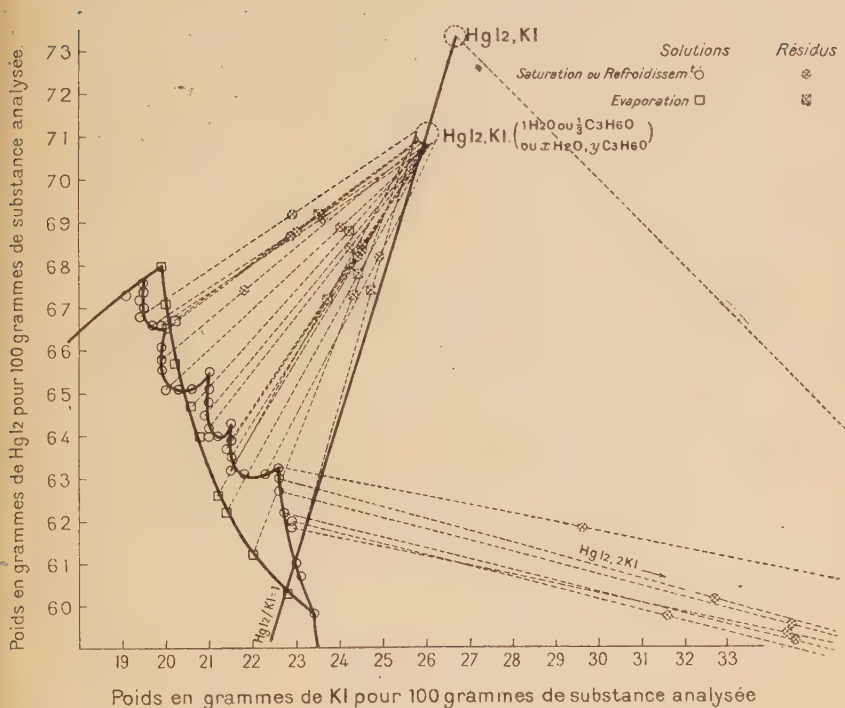
2KI qui n'a pas encore été obtenu cristallisé bien que plusieurs auteurs aient signalé sa formation à partir de solutions aqueuses ⁽¹⁾. Les quatre autres segments sont relatifs à des sels renfermant tous 1HgI^2 pour 1KI . Il est vraisem-



Fig. 19 (Voir tableaux XXI et XXIII).
Système iodure mercurique, iodure de potassium et acétone
à 2 o/o d'eau.
Température : 34° .

blable que ces sels sont pourtant différents par les proportions d'eau et d'acétone qu'ils renferment.

⁽¹⁾ Voir les résultats obtenus dans l'étude du système $\text{HgI}^2\text{-KI-H}_2\text{O}$.



c) La température est 56° .

A cette température, les équilibres atteints par saturation ou refroidissement d'une part, et par évaporation d'autre part, sont identiques. Ce fait s'explique assez facilement par les variations des pressions de vapeur de l'acétone et de l'eau en fonction de la température.

TABLEAU XXIV
Pressions de vapeur.

Températures	(En mm. de mercure)		$\frac{P \text{ acétone}}{P \text{ eau}}$
	Acétone	Eau	
20°	179,63	17,535	10,2
30°	281,00	31,824	8,8
60°	860,48	149,380	5,7

Le tableau ci-dessus montre, en effet, que le rapport $\frac{P \text{ acétone}}{P \text{ eau}}$ des pressions de vapeur de l'acétone et de l'eau diminue quand la température s'élève. L'enrichissement en eau au cours de l'évaporation de l'acétone employée diminue donc parallèlement ce qui explique qu'à 56° les variations de composition de l'acétone pendant l'évaporation des solutions ne soient plus suffisantes pour qu'on observe deux courbes distinctes selon le mode opératoire utilisé.

TABLEAU XXV (voir fig. 21 et 22).
Système iodure mercurique, iodure de potassium
et acétone à 2 o/o d'eau. Température : 56°.

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N°	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
1	5,0	0			HgI ²
2	6,8	0,3			
3	8,0	0,4			
4	9,9	0,7			
5	38,1	7,0			
6	56,0	9,9			
7	63,1	13,0			
8	67,6	16,6			
9	69,7	19,4	87,2	8,2	
10	70,2	19,8			HgI ² + HgI ² , KI . . .

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
11	70,0	19,9			} HgI ² , KI
12	70,0	20,0	70,8	23,5	
13	70,0	20,0	70,4	23,4	
14	69,8	20,1			
15	69,5	20,3			
16	69,5	20,5			} HgI ² , KI
17	69,3	20,5	70,6	24,1	
18	69,0	20,5			
19	68,9	20,4	70,4	23,2	
20	68,6	20,6			
21	68,5	20,8	70,8	24,3	
22	68,5	20,5			
23	68,3	20,5			
24	68,2	20,5			
25	68,0	20,8			
26	68,0	20,4			
27	67,9	20,7			
28	67,8	20,9			
29	67,7	20,9			
30	67,6	21,4			
31	67,5	21,5			
32	67,5	21,6	69,3	23,7	
33	67,4	21,4			
34	67,3	21,3			
35	66,6	21,4			
36	66,5	21,4			
37	66,1	21,6	69,4	24,5	
38	66,1	21,6			
39	65,9	21,5	69,0	24,3	
40	65,9	21,3			
41	65,9	21,4			
42	65,8	21,7			
43	65,6	21,8			
44	66,6	22,0	67,1	25,2	} HgI ² , KI ... + 2HgI ² , 3KI
45	66,2	22,1	66,1	27,5	

Composition centésimale des solutions			Composition centésimale des résidus		Phase solide
N ^{os}	HgI ²	KI	HgI ²	KI	
46	65,9	22,0			2HgI ² , 3KI
47	65,8	22,2	65,2	29,0	
48	65,7	22,0			
49	65,6	22,1			
(¹) 50	65,5	22,2	65,0	28,1	
51	65,3	22,0	64,5	32,2	
52	65,1	22,0			
53	64,9	21,9			
54	64,8	21,9			
55	64,7	22,2			
56	64,5	22,0			
57	64,5	22,1			
58	63,6	22,2			
59	63,5	22,6			
60	64,9	23,1	64,3	30,5	2HgI ² , 3KI + HgI ² , 2KI
61	64,0	23,1	60,5	32,6	HgI ² , 2KI
(¹) 62	63,9	22,9	59,7	34,9	
63	63,6	23,0			
64	63,4	23,1			
(¹) 65	63,3	23,4	60,9	31,0	
66	63,2	23,0	59,1	35,6	
67	63,1	23,1			
68	63,0	22,9			
69	62,9	23,0			
70	62,9	23,1			
71	62,6	23,1			
72	62,5	23,5	58,8	32,7	
73	62,4	23,4	59,7	33,6	
74	62,3	23,3			HgI ² , 2KI + KI
75	62,3	23,5			
76	62,2	23,5			
77	61,5	23,7	58,9	33,8	
78	61,2	23,9			
79	60,4	24,0			
80	58,0	23,9			
81	56,9	23,5			
82	56,5	23,3			
83	54,3	23,0			
84	49,2	22,7			
85	31,1	18,2			
86	27,8	18,8			

(¹) Expériences par saturation en tubes scellés.

La courbe obtenue présente cinq segments :

1^o L'un d'eux est relatif au sel $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KI}$, déjà trouvé à 34° ;

2^o Un autre est relatif au sel $2\text{HgI}_2 \cdot 3\text{KI}$, qui n'a pas encore été obtenu cristallisé mais dont l'existence en solution

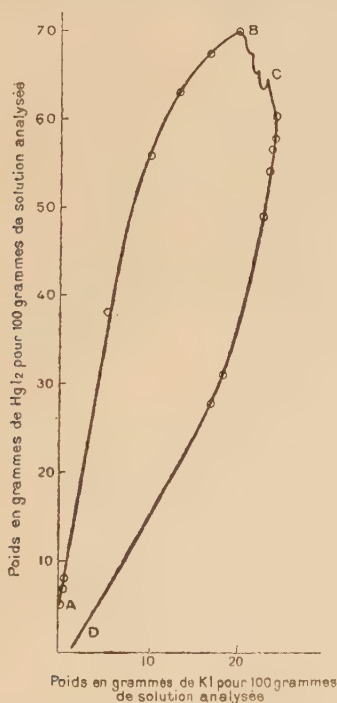


Fig. 21^{re} (Voir tableau XXV).

Système iodure mercurique, iodure de potassium et acétone
à 2 o/o d'eau.

Température : 56°.

a été prévue par Dawson (*loc. cit.*) à la suite d'expériences de partage et par Sherril (*loc. cit.*) interprétant les expériences de catalyse de Bredig et Walton (*loc. cit.*).

3^o Les trois autres sont relatifs à des sels sur lesquels on peut faire la même hypothèse que précédemment : ils diffèrent par leur teneur relative en eau et en acétone.

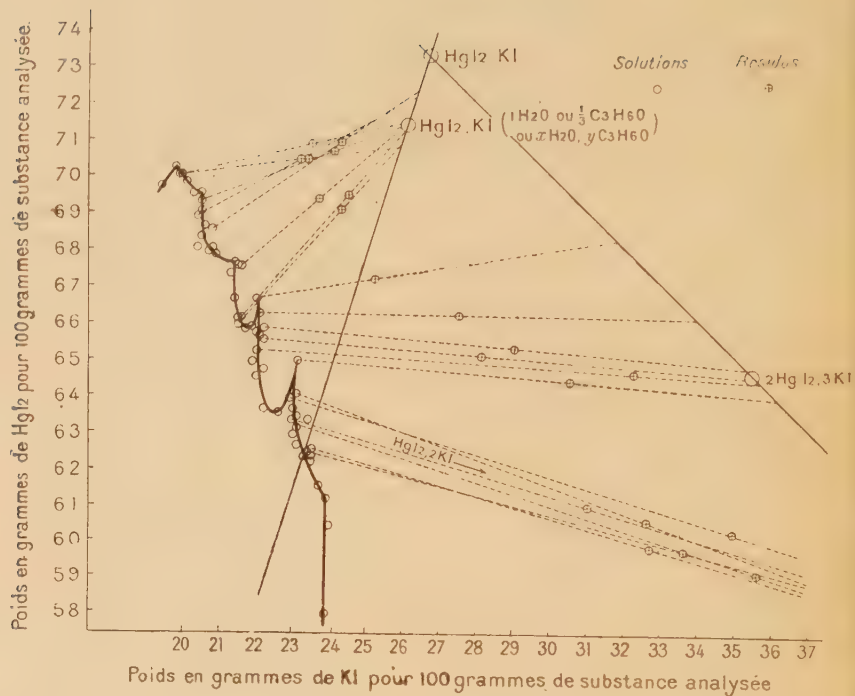


Fig. 22 (Voir tableau XXV).
Système iodure mercurique, iodure de potassium et acétone
à 2 o/o d'eau.
Température : 56°.

CHAPITRE VII

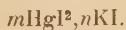
RECHERCHE DES COMBINAISONS DISSOUTES

I. — Méthodes expérimentales.

a) Exposé des méthodes employées.

1) *Méthode des accroissements de solubilité* ⁽¹⁾. — Dans un poids connu P de solvant, on introduit des quantités d'iodures telles que la solution soit saturée par rapport à l'iodure mercurique et faiblement concentrée en iodure de potassium. Le poids p_{KI} d'iodure de potassium introduit dans la solution est déterminé exactement. L'analyse d'une série de solutions saturées ainsi préparées permet de calculer les accroissements de solubilité ΔS de l'iodure mercurique en fonction de la concentration C_{KI} des solutions en iodure de potassium.

On peut admettre que la solubilité propre de l'iodure mercurique S n'est pas modifiée sensiblement par l'addition de faibles quantités d'iodure de potassium (l'iodure mercurique n'est pratiquement pas dissocié électrolytiquement). On est ainsi conduit à rapporter les accroissements de solubilité observés à la formation d'un ou de plusieurs complexes dissous :



⁽¹⁾ Les méthodes utilisant les solutions équimoléculaires : ébullioscopie, cryoscopie, densités, indices, etc., n'ont pu être appliquées au cas particulier à cause de la trop grande différence entre les solubilités de l'iodure mercurique et de l'iodure de potassium dans un même solvant.

S'il se forme plusieurs complexes, le rapport $\frac{\Delta S}{C_{KI}}$ (ΔS et C_{KI} exprimés en molécules-gramme) est inférieur au rapport m/n relatif au complexe le plus riche en iodure mercurique. S'il se forme un seul complexe, le rapport m/n est égal à $\frac{\Delta S}{C_{KI}}$.

Dans tous les cas, on peut donc conclure à l'existence d'un complexe pour lequel :

$$m/n \geq \frac{\Delta S}{C_{KI}}.$$

2) *Méthode analytique* (1). — Le mercure est dosé par précipitation à l'état de HgS . Du poids de ce précipité, on déduit la concentration C_{HgI_2} de la solution en iodure mercurique. La concentration C_{KI} (2) en iodure de potassium est donnée par l'expression :

$$C_{KI} = p_{KI} \times \frac{100}{V}.$$

Dans laquelle p_{KI} désigne le poids connu d'iodure de potassium introduit dans la solution et V le volume de la solution dont la densité D a été préalablement déterminée. V se calcule facilement ; on a, en effet :

$$VD = P_{\text{solvant}} + p_{KI} + p'_{HgI_2}.$$

Mais :

$$p'_{HgI_2} = C_{HgI_2} \times \frac{V}{100}$$

d'où :

$$V = \frac{P_{\text{solvant}} + p_{KI}}{D - \frac{C_{HgI_2}}{100}}.$$

On a donc en définitive :

$$C_{KI} = \frac{p_{KI} \times 100 \times \left(D - \frac{C_{HgI_2}}{100} \right)}{P_{\text{solvant}} + p_{KI}}.$$

(1) Méthode employée par M. Tourneux (*loc. cit.*), pour analyser les solutions de chloromercures de potassium.

(2) Ces concentrations sont exprimées en grammes d'iodure pour 100 cm³ de solution.

Précision de la méthode.

1^o C_{HgI^2} . — Le poids du sulfure Hg S est en général supérieur à 300 mg. et des essais préliminaires sur des solutions de composition connue m'ont montré que l'erreur commise sur ce poids était inférieure à 1 mg. 5 (1). Il en résulte que l'erreur relative commise sur C_{HgI^2} est inférieure à 1/200 (2).

2^o C_{KI} . — p_{KI} est connu à moins de 1/200 puisque le poids d'iodure de potassium employé, supérieur à 200 mg., est déterminé à 0 mg. 5 près.

D est déterminée à $\pm \frac{1}{1000}$.

Or, D est grande par rapport à $\frac{C_{\text{HgI}^2}}{100}$; l'erreur relative sur la différence $D - \frac{C_{\text{HgI}^2}}{100}$ est donc de l'ordre de 1/1 000 et le numérateur de l'expression qui donne C_{KI} est entaché d'une erreur de l'ordre de :

$$\frac{1}{1000} + \frac{1}{200} \text{ c'est-à-dire } \frac{1}{200}.$$

P est connu à moins de 1/200 puisque le poids de solvant est de 20 g. environ et qu'il est déterminé à 1 cg. près. L'erreur relative commise sur la somme $P + p_{\text{KI}}$ est donc inférieure à 1/200.

L'erreur relative commise sur C_{KI} est en conséquence de l'ordre de :

$$\frac{1}{200} + \frac{1}{200} \text{ c'est-à-dire } \frac{1}{100}.$$

	Poids HgS	
	calculé	trouvé
(1)	0 g. 3338	0 g. 3347
(2)	0 g. 3541	0 g. 3552

(2) Pour les concentrations les plus faibles cette erreur peut être de l'ordre du 1/50 par suite du faible poids de HgS.

II. — Appareils et techniques.

J'ai utilisé les éprouvettes à solubilité munies de fermetures à mercure et d'agitateurs en verre ainsi que les thermostats à vapeur décrits dans la première partie de ce travail. Les solutions sont agitées à température constante pendant six ou sept heures afin que l'état de saturation soit atteint ⁽¹⁾.

Elles sont alors prélevées au moyen de pipettes spéciales ⁽²⁾ dont le volume a préalablement été déterminé aux diverses températures d'expérimentation. Ces pipettes sont tarées puis maintenues pendant une heure au moins à la même température que la solution à prélever ⁽³⁾. Le prélèvement s'effectue par simple aspiration à l'aide d'une poire en caoutchouc.

La pipette remplie de solution est tarée à nouveau. Le poids de la solution qu'elle contient est dès lors connu et sa densité facile à calculer puisque la pipette a été jaugée. La solution est ensuite analysée suivant la méthode précédemment décrite.

III. — Exposé et discussion des résultats obtenus ⁽⁴⁾.

J'ai mesuré les accroissements de solubilité de l'iodure mercurique dans les solutions aqueuses et acétoniques ⁽⁵⁾ d'iodure de potassium.

Les mesures faites sur les solutions aqueuses avaient pour

⁽¹⁾ On s'assure que l'état de saturation est atteint en prélevant des échantillons de solution à quelques heures d'intervalle et en constatant que ces solutions ont une densité constante.

⁽²⁾ Pipettes construites par M. Tourneux (*loc. cit.*).

⁽³⁾ Elles sont placées dans le thermostat à vapeur approprié.

⁽⁴⁾ Ces résultats ont été publiés par M. Tourneux et Mlle Pernot (32).

⁽⁵⁾ L'acétone employée renfermait 2 o/o d'eau.

but de vérifier des résultats déjà obtenus par Abegg, Immervahr, Jander, Sherril, Herz et Paul (*loc. cit.*) et qui mettaient en évidence l'existence de la combinaison dissoute $\text{HgI}^{12}_2, 2\text{KI}$.

Les mesures faites sur les solutions acétoniques avaient pour but de rechercher s'il n'existait pas une combinaison $m\text{HgI}^{12}_2, n\text{KI}$ pour laquelle $m/n \geq 2$. Dans l'acétone, en effet, l'iodure de potassium est presque insoluble tandis que l'iodure mercurique y est assez soluble; c'est évidemment dans ces conditions qu'il convient de se placer pour obtenir un rapport $\frac{\Delta S}{C_{\text{KI}}}$ le plus grand possible.

TABLEAU XXVI

Solutions aqueuses.

D	$C_{\text{HgI}^{12}_2}$	C_{KI}	ΔS	$\frac{\Delta S}{C_{\text{KI}}}$
$t = 34^\circ (1)$				
1,019	0,0376	0,0767	0,0376	0,49
1,036	0,0710	0,1402	0,0710	0,50
1,051	0,1064	0,2035	0,1064	0,52
1,067	0,1260	0,2462	0,1260	0,51
1,093	0,1736	0,3192	0,1736	0,54
$t = 78^\circ$				
»	0,0050	0	»	»
0,988	0,0261	0,0408	0,0211	0,51
0,996	0,0449	0,0754	0,0395	0,52
1,018	0,0825	0,1376	0,0775	0,56
1,037	0,1143	0,1886	0,1093	0,58
1,060	0,1513	0,2581	0,1463	0,56
(1) La solubilité de l'iodure mercurique dans l'eau a été considérée comme nulle à cette température.				

TABLEAU XXVII

Solutions acétoniques.

D	C _{HgI₂}	C _{KI}	ΔS	$\frac{\Delta S}{C_{KI}}$
<i>t</i> = 34°				
0,802	0,0584	0	»	»
0,807	0,0698	0,0960	0,0114	1,18
0,818	0,0965	0,0273	0,0381	1,39
0,821	0,1136	0,0344	0,0552	1,60
0,841	0,1425	0,0513	0,0841	1,63
<i>t</i> = 56°				
0,789	0,0831	0	»	»
0,810	0,1235	0,0164	0,0404	2,46
0,813	0,1412	0,0230	0,0581	2,52
0,827	0,1734	0,0347	0,0903	2,60

Les résultats que j'ai obtenus sont résumés dans les tableaux ci-dessus. Les concentrations C_{HgI₂} et C_{KI} des iodures y sont exprimées en molécules-grammes par litre de solution; l'accroissement de solubilité de l'iodure mercurique y est désigné par la notation ΔS, la densité de la solution par D et la température centigrade par *t*.

Remarques. — 1) ΔS est approché à 1/100 pour la plupart des valeurs calculées et à 1/20 pour les plus faibles concentrations (d'après les erreurs commises sur C_{HgI₂}). L'erreur relative commise sur le rapport $\frac{\Delta S}{C_{KI}}$ est donc inférieure à 1/50 sauf dans le cas des concentrations les plus faibles où elle peut devenir de l'ordre de 1/10.

2) Les accroissements de solubilité varient à peu près linéairement en fonction de C_{KI}.

Ces résultats confirment bien l'existence du complexe $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$ en solution aqueuse.

En outre, la plus grande valeur 2,5 que prend le rapport $\Delta S/C_{\text{KI}}$ dans les solutions acétoniques à 56° indique la formation, dans ces solutions, d'un complexe renfermant au moins $2,5\text{HgI}^2$ pour 1KI .

Il est d'ailleurs assez curieux d'observer que les complexes dont l'existence en solution est nettement indiquée par la méthode des accroissements de solubilité n'ont pas pu être obtenus cristallisés. A aucune température, en effet, je n'ai trouvé la combinaison cristallisée $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$ dans l'eau pas plus que la combinaison cristallisée $2,5\text{HgI}^2, \text{KI}$ dans l'acétone. En solution acétonique cristallisent par contre des composés riches en iodure de potassium $2\text{HgI}^2, 3\text{KI}$ et $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$. Il est vraisemblable que les complexes $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$ et $2,5\text{HgI}^2, \text{KI}$ sont trop solubles, le premier dans l'eau le second dans l'acétone, pour y cristalliser du moins aux températures où j'ai expérimenté. Des expériences à plus basses températures seront tentées dans le but d'obtenir ces combinaisons (1).

(1) Le matériel dont je dispose ne me permet pas d'entreprendre cette étude maintenant.

CONCLUSIONS

I. — J'ai étudié les équilibres solide-liquide dans les systèmes suivants :

- 1° $\text{HgI}^2 - \text{KI} - \text{H}^2\text{O}$ entre 80^0 et 0^0 ;
- 2° $\text{HgI}^2 - \text{KI} - \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ à 34^0 ;
- 3° $\text{HgI}^2 - \text{KI} - \text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ entre 56^0 et 20^0 .

De cette étude j'ai tiré les conclusions suivantes :

1° *Système $\text{HgI}^2 - \text{KI} - \text{H}^2\text{O}$.*

a) Une seule combinaison cristallise en solution aqueuse entre 80^0 et 0^0 : c'est l'hydrate connu $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$.

b) La teneur en eau de ce sel est déterminée avec précision, tant par la méthode de Schreinemakers que par l'analyse directe. La formule $\text{HgI}^2, \text{KI}, 3/2\text{H}^2\text{O}$ que certains auteurs ont attribuée à ce sel par suite du mauvais essorage de ses cristaux, est inexacte.

c) Le sel anhydre HgI^2, KI , ne cristallise pas en solution aqueuse entre 0^0 et 80^0 , non plus que les combinaisons $\text{HgI}^2, 2\text{KI}$ et $\text{HgI}^2, 2\text{KI}, 2\text{H}^2\text{O}$. Les auteurs qui ont mentionné ces deux dernières combinaisons ont envisagé comme composé défini un mélange d'iodure de potassium et d'hydrate $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$.

2° *Système $\text{HgI}^2 - \text{KI} - \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$.*

a) Il ne se forme qu'une seule combinaison cristallisée dans l'alcool absolu à 34^0 . C'est le sel $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{C}^2\text{H}^6\text{O}$. Ce sel n'a pas encore été signalé.

b) Le sel qui cristallise dans l'alcool à 95^0 n'est autre que l'hydrate $\text{HgI}^2, \text{KI}, \text{H}^2\text{O}$.

3° *Système $HgI^2 - KI - C^3H^6O$.*

a) *L'acétone est anhydre.*

Ce système a été étudié à 20°. Un seul iodomercurate cristallise à cette température dans l'acétone anhydre : c'est le sel $HgI^2, KI, 1/3$ à $1/4 C^3H^6O$.

b) *L'acétone renferme au moins 3 o/o d'eau.*

Un seul iodomercurate cristallise dans l'acétone renfermant au moins 3 o/o d'eau : c'est l'hydrate HgI^2, KI, H^2O .

c) *L'acétone renferme 2 o/o d'eau.*

Les résultats obtenus sont différents suivant les températures.

1° Le sel $2HgI^2, 3KI$ n'a été obtenu qu'à 56°.

2° Le sel $HgI^2, 2KI$ cristallise à 56° et à 34° mais n'a pas été retrouvé à 20°.

3° D'autres sels renfermant tous $1HgI^2$ pour $1KI$, correspondent aux autres segments de courbe.

La segmentation des courbes retrouvée aux trois températures et par des techniques différentes, ainsi que les résultats obtenus avec l'acétone anhydre et l'acétone à 3 o/o d'eau suggèrent relativement à ces sels l'hypothèse suivante : ils sont différents par leur teneur relative en eau et en acétone.

Tous ces résultats obtenus avec l'acétone sont nouveaux.

II. — L'étude des accroissements de solubilité de l'iodure mercurique dans les solutions aqueuses et acétoniques d'iodure de potassium, confirme l'existence en solution aqueuse du complexe $HgI^2, 2KI$; elle indique, en outre, l'existence en solution acétonique, de complexes plus riches en HgI^2 , dont l'un renferme au moins $2,5HgI^2$ pour $1KI$.

BIBLIOGRAPHIE

1. BONSDORFF. *Annales de Chimie et de Physique*, 1827, t. XXXIV, p. 145.
2. BOULLAY. *Annales de Chimie et de Physique*, 1827, t. XXXIV, p. 337.
3. BERTHEMOT. *Journal de Pharmacie*, 1828, 2^e série, t. XIV, p. 185.
4. BRANDESSE et BËHM. *Archiv der Pharmacie*, 1840, 2^e série, t. XXIII, p. 175; *Dammer*, vol. II, 2^e série, p. 874.
5. SOUVILLE. *Journal de Pharmacie*, 1840, t. XXVI, p. 174.
6. LABOURÉ. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1843, 3^e série, t. IV, p. 331.
7. JØRGENSEN. *Journal für praktische Chemie*, 1870, t. II, p. 347.
8. JOLY. *Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie*, 1887, t. XI, p. 1.
9. THOMSEN. *Journal für praktische Chemie*, 1875, série 2, t. XI, p. 275.
10. BERTHELOT. *Annales de Chimie et de Physique*, 1883, t. XXIX, p. 211.
11. THOMSON et BLOXAM. *Journal of the Chemical Society*, 1882, t. XLI, p. 379.
12. CLAYTON. *Chemical News*, 1894, t. LXX, p. 102.
13. FRANÇOIS. *Comptes rendus*, 1899, t. CXXVIII, p. 1456; 1900, t. CXXIX, p. 959.
14. PAWLOW. *Zentralblatt*, 1901, t. I, p. 363; *Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft*, 1900, t. XXXII, p. 732.
15. JANDER. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1902, t. VIII, p. 688.
16. HERZ et PAUL. *Zeitschrift für anorganische chemie*, 1913, série 8, t. LXXXII, p. 431.
17. SHERRIL. *Zeitschrift für physikalische chemie*, 1903, t. XLIII, p. 705.
18. BREDIG et WALTON. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1903, t. IX, p. 141.

19. DAWSON. *Journal of the chemical Society*, 1909, t. CV, p. 870.
 20. DUBOIN. *Annales de Chimie et de Physique*, 1909, série 8, t. XVI, p. 260.
 21. PASCAL. *Annales de Chimie et de Physique*, 1909, série 8, t. XVI, p. 558.
 22. DUNNINGHAM. *Journal of the chemical Society*, 1914, t. CV, pp. 368, 724, 2623.
 23. CECYL REGINALD CRYMBLE. *Journal of the Chemical Society*, 1914, t. CV, p. 658.
 24. MARSH. *Journal of the Chemical Society*, 1910, t. XCVII, p. 2297; 1914, t. CV, p. 2368.
 25. PÉLABON. *Comptes rendus*, 1924, t. CLXXVIII, p. 1718.
 26. P. JOB. *Comptes rendus*, 1925, t. CLXXX, p. 1932.
 27. TOURNEUX. *Annales de Chimie et de Physique*, 1919, t. XI, pp. 225 361.
 28. TOURNEUX et Mlle M. PERNOT. *Bulletin de la Société Chimique*, 1927, t. XLI, p. 397.
 29. Mlle M. PERNOT. *Comptes rendus*, 1927, t. CLXXXV, p. 950.
 30. FOOTE et LEVY. *Journal of the American Chemical Society*, 1919, vol. 32, p. 618.
 31. Mlle M. PERNOT. *Comptes rendus*, 1926, t. CLXXXII, p. 1154; 1929, t. CLXXXVIII, p. 635; 1929, t. CLXXXIX, p. 326.
 32. TOURNEUX et Mlle M. PERNOT. *Comptes rendus*, 1925, t. CLXXX, p. 740.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Analyse spectrale des alliages.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 Décembre 1930.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L'Assesseur,

J. PERRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

